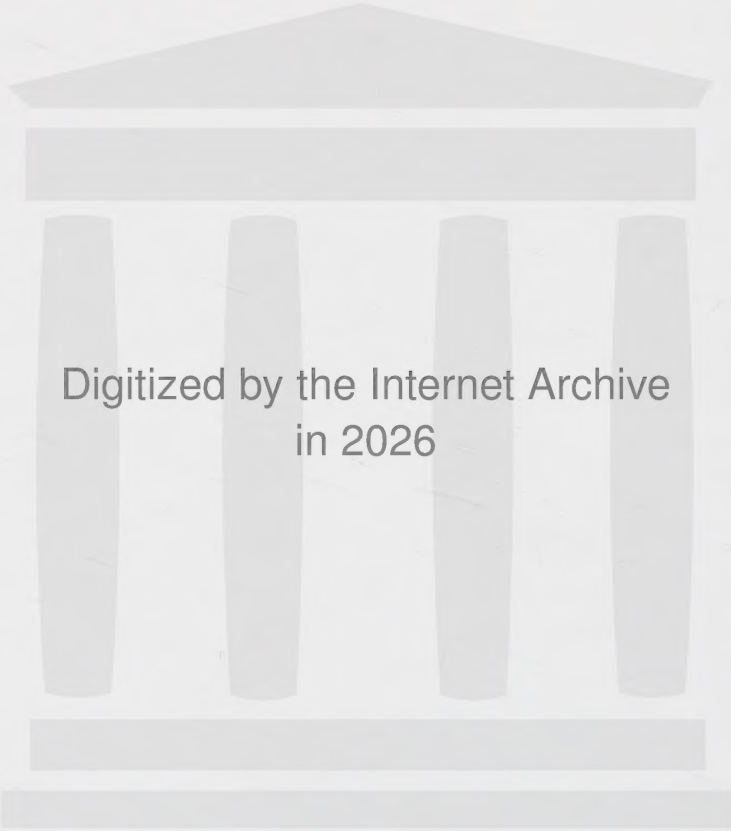


ZWEIPHOTONEN-PHOTOEMISSION AUS METALLEN

Dissertation
der Fakultät für Physik
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Hans-Werner Rudolf

1980



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549007_0030

Zweiphotonen-Photoemission aus Metallen

Dissertation der Fakultät für Physik der Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von Hans-Werner Rudolf

aus München

München, den 30.6.1980

1. Gutachter: Prof. Dr. W. Steinmann

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Bross

Tag der mündlichen Prüfung: 31. 7. 1980



Zusammenfassung

Elektronen-Emission aus Festkörpern in den Aussenraum kann durch Licht geeigneter Photonenenergie erzeugt werden. In der vorliegenden Arbeit wird dieser Vorgang der Photoemission durch einen Zweiphotonen-Effekt angeregt. Die Photonenenergie des anregenden Lichtes ist dabei kleiner als die Austrittsarbeit der Probe. Die Methode der Zweiphotonen-Photoanregung der Photoemission ist geeignet, Information über elektronische Zustände im Energiebereich zwischen Fermi-niveau und Vakuumniveau zu liefern; sie wird in dieser Arbeit erstmals zur Untersuchung von einkristallinen Metallproben angewandt.

Voraussetzung für diese Untersuchungen, und Teil dieser Arbeit, war die Entwicklung einer leistungsfähigen Farbstofflaser-Anordnung. Der von einem Stickstofflaser gepumpte Farbstofflaser liefert Impulse von ca 3 nsec Dauer und bis zu 50 kW Impulsamplitude. Fokussieren des Strahles auf die Probenoberfläche erzeugt die zur Anregung der Zweiphotonen-Photoemission notwendigen hohen Intensitäten.

Die Experimente wurden zunächst an Al-Aufdampfschichten mit Hilfe der Methode der abgeschwächten Totalreflexion durchgeführt. Diese Methode bietet die Möglichkeit einer Resonanz-Einkopplung der Lichtleistung in die Schicht und ermöglicht damit die Zweiphotonen-Experimente an dem hochreflektierenden Metall Al.

Die Ergebnisse an den Al-Schichten zeigten, daß die Anregung des Zweiphotonen-Photoeffektes ohne Störung durch thermische Effekte mit der entwickelten Anordnung möglich ist und bildeten die Grundlage für eine Ausdehnung der Experimente auf Metalleinkristalle.

Die Untersuchungen an einkristallinen Proben wurden an Ni (011)- und Ni (111)- Kristallen durchgeführt. Gemessen wurden die gesamte, raumwinkelintegrierte Photoelektronen-Ausbeute als Funktion der Lichtpolarisation und des Lichteinfallswinkels auf die Probe, und die Energieverteilung der Photoelektronen.

An der Ni (011)- Probe zeigen sowohl die Form der Lichteinfallswinkel-Abhängigkeit der Photoelektronen-Ausbeute, als auch die Energieverteilungskurve der Photoelektronen starke Veränderungen bei Adsorption von Restgas der UHV-Apparatur auf der Oberfläche. Der Zweiphotonen-Photoeffekt erweist sich an dieser Oberfläche als stark oberflächenempfindlich. Die Zweiphotonen-Anregung an der sauberen Ni (011)-Probe läßt sich als Zweischritt-Prozeß verstehen, in dem ein Schritt durch die zur Oberfläche parallele Komponente der Lichtpolarisation, der andere durch die zur Oberfläche senkrechte Komponente angeregt wird.

Die Ergebnisse an der Ni (111)-Probe spiegeln ein deutlich anderes Verhalten der Zweiphotonen-Photoanregung wieder: Die Photoemission ist weniger empfindlich auf Oberflächenverunreinigungen, und zur Anregung spielt die oberflächenparallele Polarisationskomponente in beiden Anregungsschritten eine wesentliche Rolle.

Eine Interpretation der experimentellen Ergebnisse an der Ni (011)-Probe wird an Hand der Bandstruktur versucht. Das Ergebnis des Zweiphotonen-Experimentes an der Ni(011)-Fläche scheint von Photoanregungen unter Vermittlung von Zwischenzuständen in einem Sattelpunkt des S_3 -symmetrischen Bandes am X-Punkt der Brillouin-Zone geprägt zu sein. Die Ergebnisse an der Ni (111)-Probe lassen keine Identifizierung eines Zwischenniveaus zu; die Emission aus dieser Oberfläche scheint von gestreuten Elektronen bestimmt zu sein.

Bei den oben dargestellten Untersuchungen der Zweiphotonen-Photoemission aus Ni-Proben trat nach Adsorption von CO auf der Oberfläche ein Signal am Ausgang des Vorverstärkers auf, das nicht mit einer Photoemission verbunden ist. Die Untersuchung der Eigenschaften dieses Signals und deren Ergebnisse werden im Anhang beschrieben. Das Signal wird als Folge eines Ladungstransportes aus dem Metall in unbesetzte Zustände der Adsorbatschicht interpretiert.

INHALT

I. Einleitung	3
II. Die experimentelle Anordnung	
II.1. Die Lichtquelle	10
II.2. Die Meßelektronik	16
II.2.1 Der Vorverstärker	18
II.2.2 Das Boxcarsystem	26
II.3. Messung von Energieverteilungskurven der Photoelektronen	30
III. Zweiphotonen-Photoemission aus Al- Aufdampfschichten in der Resonanz des Oberflächenplasmons	33
III.1. Das UHV-System	35
III.2. ATR-Experimente	37
IV. Experimente an Ni- Einkristallen	49
IV.1. Intensität des Laserlichtes auf der Probe	49
IV.2. Oberflächentemperatur und Ausbeute	53
IV.3. Das UHV-System, Präparation der Proben	60
IV.4. Ergebnisse an Ni (011)-Oberflächen	66
IV.5. Ergebnisse an Ni (111)-Oberflächen	77
V. Diskussion der Ergebnisse an sauberen Ni (011)- und (111)- Oberflächen	
V.1. Das Matrixelement der Zweiphotonen-Photoanregung	83
V.2. Das Vektorpotential als Funktion des Lichteinfallswinkels	90
V.3. Die Zweiphotonen-Photoanregung in der Bandstruktur	97
V.4. Die Symmetrie der Wellenfunktionen Auswirkungen auf Photoanregung und Emission der Elektronen	99

V . 5 .	Die photoelektrische Ausbeute der (011)-Fläche als Funktion des Lichteinfallswinkels	103
V . 6 .	Der Zweiphotonen-Photoeffekt an der (111)-Fläche	113
VI .	Anhang	121
	Untersuchung von Adsorbatschichten : CO auf Ni (111)	

I. Einleitung

In den 80-er Jahren des vergangenen Jahrhunderts wurde der lichtelektrische Effekt zum ersten Mal beobachtet: Bestrahlung einer elektrostatisch negativ geladenen Metallplatte mit UV-Licht führt zu deren Entladung. (1,2) Der Entladestrom ist proportional zu der eingestrahlten Lichtintensität, sofern die Wellenlänge des Lichtes hinreichend kurz ist. Licht von Wellenlängen über einer gewissen Grenze verursacht keine Entladung der Platte (3). Mit diesen Beobachtungen waren bereits damals die wesentlichen Eigenschaften des Effektes, der heute neben der Lichtspektroskopie eine der wichtigsten experimentellen Methoden zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Festkörpern darstellt, bekannt.

Eine konsistente Erklärung für diese Beobachtungen ließ jedoch noch einige Zeit auf sich warten: Erst 1905 stellte Einstein die grundlegende Gleichung auf, die aus der Quantennatur des Lichtes und einer Eigenschaft des Metalls jene Ergebnisse verständlich werden ließ.

$$E_{\text{kin max}} = \hbar\omega - \phi$$

Die maximale durch photoelektrische Anregung erreichbare kinetische Energie eines Elektrons im Vakuum ist gleich der Quantenenergie des Lichtes $\hbar\omega$, verringert um eine für das Material charakteristische Ablösearbeit ϕ , seine Austrittsarbeit.

Auf dieser Beschreibung des photoelektrischen Effektes beruht seine Bedeutung als Meßmethode: Elektronen werden bei der Absorption eines Photons um die Quantenenergie des Lichtes über ihren Anfangszustand angeregt. Liegt der so erreichte Endzustand hoch genug, um

die Ablösearbeit des Elektrons zu überwinden, kann das Elektron in das Vakuum austreten. Die Messung seiner kinetischen Energie im Außenraum läßt dann bei Kenntnis der Photonenenergie eine Bestimmung der Lage des Anfangszustandes relativ zum Vakuumniveau, dem Nullpunkt der Elektronenenergie im Vakuum, zu. Dies ist der Vorteil der Photoemissionsmessung gegenüber den Methoden der optischen Spektroskopie: Die Festlegung der Energie der beteiligten Niveaus relativ zum Vakuumniveau ist möglich, weil die Energie des Endzustandes der Messung direkt zugänglich ist.

Die experimentelle Methode der Photoemission hat in den vergangenen zwei Jahrzehnten zunehmend wertvolle Information über die energetische Verteilung der Zustandsdichten besetzter Festkörpervniveaus geliefert. Neuere Entwicklungen haben gezeigt, daß eine bessere Charakterisierung des Endzustandes des Photoemissionsprozesses mit Hilfe winkelaufgelöster Messungen der Energieverteilung der Photoelektronen und Anregung mit polarisiertem Licht möglich ist.

Die winkelaufgelöste Messung im Vakuum läßt bei Berechnung der Brechung der Elektronenwelle an der Potentialstufe der Oberfläche Rückschlüsse auf den Wellenvektor zu, der dem Endzustand des Anregungsvorganges im Festkörper zugeordnet war. Da der Impulsübertrag durch das Photon bei Anregungsenergien unter 100 eV gegen die Impulse des Elektrons im Festkörper vernachlässigbar ist, ist dies gleichzeitig der Wellenvektor des Anfangszustandes. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, an einkristallinen Proben die Dispersion der Energiebänder experimentell zu bestimmen (4).

Bei Messungen an Einkristallen läßt sich durch geeignete Orientierung der Probe erreichen, daß der Wellenvektor der von der Nachweisapparatur akzeptierten Elektronen in einer Spiegelebene des Kristalls liegt. So ist eine Auswahl der Symmetrie der Wellenfunktion des End-

zustandes möglich. In diesem Falle besitzt der Endzustand, wie die ebene Welle, gerade Parität bezüglich dieser Ebene (5).

Neben der Entwicklung der Photoelektronen-Spektroskopie, deren Erfolg nicht zuletzt an die parallel laufende Entwicklung der UV-Lichtquellen und der Synchrotronstrahlung geknüpft waren, ist in den vergangenen zwei Jahrzehnten die Entwicklung der Laser als Lichtquellen mit gänzlich neuen Eigenschaften und Möglichkeiten vor sich gegangen. Photoemissions-Experimente mit Lasern als Lichtquelle sind bereits kurz nach der Entdeckung der Lichtverstärkung durch stimulierte Lichtemission durchgeführt worden. Der Unterschied einer Laserlichtquelle gegenüber einer herkömmlichen liegt in der hohen erreichbaren spektralen Reinheit des Lichtes bei hoher Intensität und sehr guten Strahleigenschaften. Das Licht des Parallelstrahls aus einem Laser mit Resonator kann, auf eine kleine Fläche der Probe gestrahlt, sehr hohe Leistungsdichte erzeugen. Ein Nachteil der anfangs zur Verfügung stehenden Laser lag in den niedrigen Photonenenergien, die bei hoher Leistung erreichbar waren. Die Einsteinsche Gleichung fordert, daß nur Licht von einer Photonenenergie über der Austrittsarbeit der Probe Photoemission auslösen kann.

Diese Aussage bedarf einer Erweiterung: Bereits vor der Entdeckung des Laserprinzips haben Makinson und Buckingham 1951 (6) darauf hingewiesen, daß mit Licht genügend hoher Leistung Zweiphotonen-Photoanregung möglich sein sollte. In diesem Vorgang wird das elektronische System der Probe durch das intensive Feld der Lichtwelle polarisiert. Absorption von Strahlungsenergie in diesem Zustand kann zur Anregung eines Elektrons führen, bei der die Energie $2 \cdot h\nu$ absorbiert wird.

Auch wenn die Photonenenergie des Lichtes kleiner als die Austrittsarbeit ϕ der Probe war, aber größer als $\phi/2$, kann das Elektron den Kristall verlassen.

In einem Zweiphotonen-Absorptionsprozeß, wie er zur Anregung der Photoelektronen bei der Zweiphotonen-Photoemission notwendig ist, wird von einem Elektron die Energie zweier Photonen der Lichtwelle absorbiert. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist proportional zur Besetzung eines i. a. virtuellen Zwischenniveaus durch den Einfluß der Lichtwelle und zur Übergangswahrscheinlichkeit aus dem Zwischen-niveau in den Endzustand. Da beide Wahrscheinlichkeiten proportional zur Lichtintensität sind, zeichnet sich der Zweiphotonen-Photoeffekt durch seine quadratische Intensitätsabhängigkeit aus.

Diese Eigenschaft war bis heute das wichtigste Indiz für die Natur der bei Laserbestrahlung der Probe beobachtete Photoemission.

Da die Elektronenausbeute in einem Zweiphotonen-Photoemissionsprozeß quadratisch mit der Lichtintensität wächst, ist es im Sinne einer guten Nachweisbarkeit der Elektronenströme notwendig, hohe Intensität auf der Probe zu erzeugen. Diese Forderung steht insbesondere für stark absorbierende Substanzen, wie Metalle, im Gegensatz zu der Forderung möglichst geringer Störung der Probe durch den Meßvorgang: Die hohe Leistungsabsorption in der Probe führt zu starker Erwärmung, in Extremfällen zu deren Zerstörung. Während Zwei- und Mehrphotonen-Absorption und -Photoemission heute an Molekülen und schwach absorbierenden Substanzen bereits häufig als Meßmethode angewandt werden, (7), ist eines der Hauptprobleme in der experimentellen Literatur seit den 60-er Jahren die Unterscheidung thermischer Emission von echter Mehrphotonen-Emission bei Untersuchungen an Metallen.

In jüngerer Zeit ist in Arbeiten mit gepulsten Lasern hoher Leistung aber kurzer Impulsdauer die ungestörte Anregung von Mehrphotonen-Prozessen gelungen. Anisimov et al. (8) geben eine Übersicht über die ersten 14 Jahre der Entwicklung des Gebietes der nichtlinearen Photoemission aus Metallen. Aus den bis 1977 vorliegenden Ergebnissen läßt sich der Schluß ziehen, daß der Nachweis von Zweiphotonen- Photoeffekten an diesen Proben mit Lasern einer Impulsdauer im Bereich von 10^{-9} sec bei Strahlungsintensitäten unter $\sim 5 \cdot 10^{10}$ W/m² möglich ist.

Die Zweiphotonen-Anregung der Photoemission eröffnet die Möglichkeit, die Vorteile einer Photoemissionsmessung auf den Bereich der Energie von elektronischen Zuständen auszudehnen, der bisher nur indirekten Methoden zugänglich war. Es ist dies der Bereich der unbesetzten Zustände zwischen Fermi-niveau und Vakuumniveau; Eine resonante Anregung eines Elektrons in einen vorher unbesetzten Zwischenzustand, d.h. eine Anregung, bei der der Zwischenzustand gerade um die eingestrahlte Photonenenergie über dem Ausgangszustand des Elektrons liegt, sollte sich als starke Erhöhung der Photoausbeute bemerkbar machen. Mit Hilfe dieses Effektes werden elektronische Zustände im unbesetzten Teil der Bänder unterhalb des Vakuumniveaus im absoluten Energiemaßstab meßbar, wenn eine Variation der Photonenenergie möglich ist und Energieverteilungskurven der Photoelektronen gemessen werden. Information über Zwischenzustände ist nicht nur für Untersuchungen an reinen Metallen von Interesse. Sie kann wertvolle Daten für die Interpretation von Vorgängen liefern, die sich bei der Adsorption von Gasen auf Metalloberflächen oder bei Oberflächenreaktionen abspielen. Fundamentale Eigenschaften der Adsorption, wie z.B. die Bindungsenergie eines Moleküls auf der Oberfläche, scheinen von Vorgängen bestimmt zu sein, die sich im Bereich der Fermienergie und darüber bemerkbar machen (9).

Der Ausgangspunkt unserer Arbeit zur Zweiphotonen-Photoemission aus Metallen war der Aufbau einer Meßapparatur, die den ungestörten Nachweis der Photoelektronen ermöglicht. Die Experimente wurden zunächst an Al-Aufdampfschichten durchgeführt und konnten später auf Ni-Einkristalle ausgedehnt werden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in der vorliegenden Arbeit zusammengestellt.

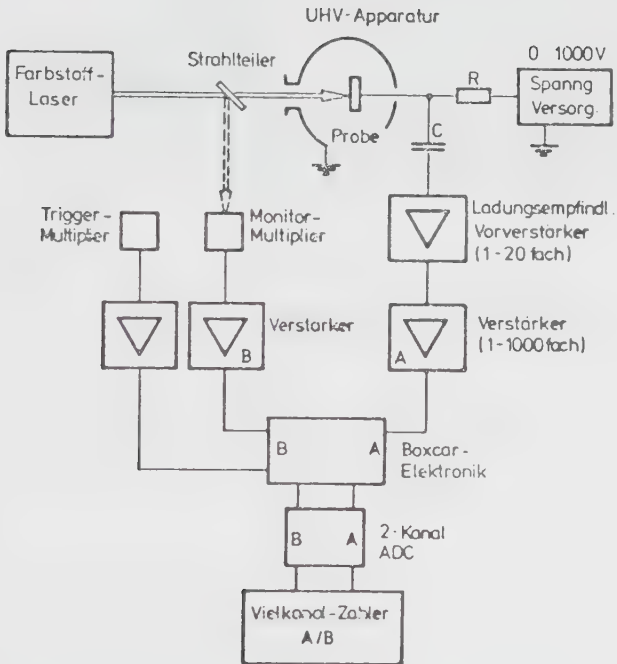


Abbildung II.1.:

Schematische Darstellung der Meßanordnung

II. Die experimentelle Anordnung

II.1. Die Lichtquelle

In der Einphotonen-Photoemission ist die photoelektrische Ausbeute proportional zur Zahl der in der Probe absorbierten Photonen. Dabei ist es unwesentlich, wie groß die vom Licht getroffene Fläche ist. Jeder Absorptionsprozeß führt mit einer für die Photonenenergie und die Bandstruktur der Probe charakteristischen Wahrscheinlichkeit zur Emission eines Elektrons in das Vakuum. Das Ergebnis einer Zweiphotonen-Photoanregung ist die Absorption zweier Photonen der anregenden Strahlung durch ein Elektron. Das angeregte Elektron befindet sich nach einem derartigen Prozeß in einem Endzustand, der in einer Einphotonen-Photoanregung nur durch Licht der doppelten Photonenenergie erreichbar ist. Die Anregungswahrscheinlichkeit für diesen Prozeß ist proportional zum Quadrat der Lichtintensität, sodaß eine Grundvoraussetzung für eine gute Nachweisbarkeit der angeregten Elektronen möglichst hohe Lichtintensität auf der Probe ist.

Im Jahre 1966 wurde von Sorokin und Lankard (10) die Möglichkeit entdeckt, in Lösungen organischer Farbstoffe Lichtverstärkung zu erzielen. Dies führte in der Folgezeit zur Entwicklung der Farbstofflaser, die bei Verwendung von verschiedenen Farbstofflösungen eine durchstimmbare Lichtquelle im gesamten sichtbaren Spektralbereich bis ins nahe UV darstellen. Die Anregung des Zweiphotonen-Effektes erfordert hohe Leistungsdichte auf der Probe. Anwendung des Laserprinzips führt nicht zur Erhöhung der Lichtleistung. Makinson und Buckingham (6) diskutieren bereits 1951 die Möglichkeit einer Zweiphotonen-Photoanregung mit Hilfe des Lichtes einer Hochleistungsblitzlampe. Der Gewinn, der in der Anwendung der Lichtverstärkung in einem Medium liegt, in dem das Licht der Blitzlampe eine Inversion erzeugt, besteht in den spektralen und geometrischen Eigenschaften

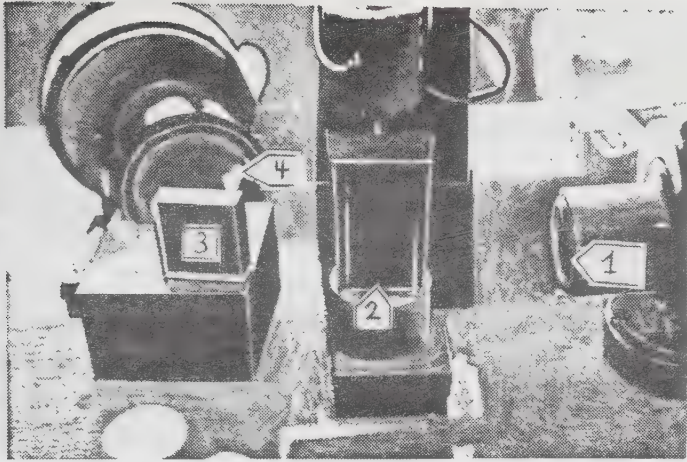


Abbildung II.2.:

Aufbau des Farbstofflasers

- 1 vorderer Resonatorspiegel (Reflektivität ca 3%)
- 2 Farbstoffküvette
- 3 optisches Gitter
- 4 hinterer Resonatorspiegel (Reflektivität ca 100%)

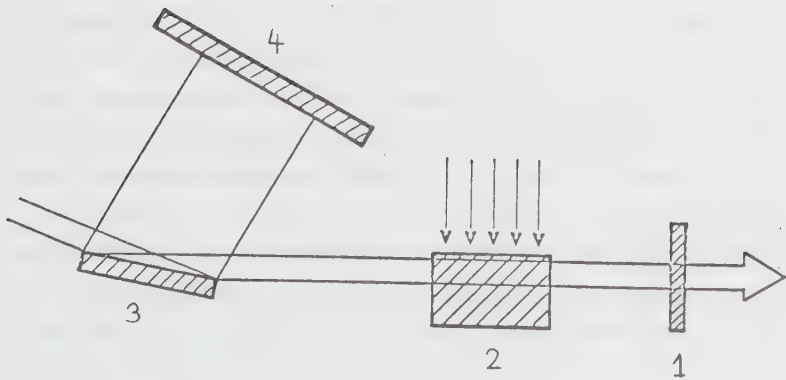


Abbildung II.3.

Strahlengang im Resonator des Farbstofflasers

des Lichtstrahles, der in einem Laser mit Resonator erzeugt werden kann.

Mit einem Wirkungsgrad von der Größenordnung 10% wird das Licht einer Blitzlampe oder einer Laserlichtquelle in Licht einer einstellbaren Frequenz im Fluoreszenzbereich des Farbstoffes umgewandelt. Der Resonator sorgt für die Selektion der Wellenlänge und erzeugt eine geringe Divergenz des Strahles, die dann ihrerseits zu sehr guten Fokussierungseigenschaften führt. Lichtquellen dieser Art sind frei von kurzweiligem Licht, können durch geeigneten Aufbau der Laseranordnung extrem schmalbandig gemacht werden (Wallenstein und Hänsch (11) erreichten eine Bandbreite von $6 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$) und liefern im breitbandigen Betrieb mit geeigneten Pumplasern heute Leistungen von der Größenordnung 10^6 W .

Zu Beginn unserer Experimente waren die ersten Farbstofflaser die von einem Stickstofflaser gepumpt wurden, auf dem Markt. Ein Stickstofflaser liefert Lichtimpulse von einer Dauer $\leq 10^{-8} \text{ sec}$ bei einer Wellenlänge von 337 nm. Diese Wellenlänge des Pumplichtes setzt die kurzweilige Grenze des mit dem Farbstofflaser durchstimmbaren Spektralbereiches, der nach langen Wellenlängen den gesamten sichtbaren Bereich überdeckt. Für unsere Experimente haben wir einen Laser dieser Art gekauft. Der Pumplaser hat folgende Eigenschaften: Die Impulsamplitude liegt bei ca. 500 kW, die Impulsdauer bei 3 nsec und die Wiederholfrequenz der Laserimpulse zwischen 5 und 50 Hz. Wiederholfrequenzen über 50 Hz bis 100 Hz sind möglich, führen aber zu zunehmend niedrigeren Impulsleistungen. Der Farbstofflaser ist im Bereich der Photonenenergie zwischen 1 eV und 3,3 eV durchstimmbar.

Der zu dem Pumplaser gekaufte Farbstofflaser genügt den Anforderungen an die Fokussierbarkeit (Strahldivergenz) und die erreichbare Leistung

nicht. Im Verlauf der Experimente wurde daher eine neue Laseranordnung entwickelt, die in Bezug auf die erreichbare Bandbreite die Anforderungen in unserem Experiment weit übertraf, ohne eine Senkung des Wirkungsgrades damit zu verbinden, und gleichzeitig die notwendigen Strahleigenschaften lieferte (12). Die Untersuchung der spektralen Eigenschaften und des zeitlichen Verhaltens der Laseranordnung war Gegenstand der Diplomarbeit Baldauf (13). An dieser Stelle soll der prinzipielle Aufbau der Anordnung kurz beschrieben werden (14).

Der Unterschied unserer Anordnung zu den bisher üblichen liegt in der Aufstellung des optischen Gitters als frequenzbestimmenden Elementes im Resonator. Das Gitter wird sonst in Littrow-Montierung benützt, während es in unserer Anordnung unter streifendem Einfall von dem aus der Farbstoffküvette kommenden Strahl beleuchtet wird (s. Abb. II. 3). Die Abstimmung erfolgt nicht wie in der Littrow-Montierung durch Kippen des Gitters, sondern durch Verkippen eines Spiegels, der dem Gitter gegenübersteht, um eine Achse senkrecht zur Einfallsebene, parallel zur Richtung der Gitterstriche. Das von der Küvette kommende Licht wird am Gitter, spektral zerlegt, zum Spiegel gebeugt. Das Licht jeweils einer Wellenlänge trifft den Spiegel unter senkrechtem Einfall. Dieses Licht wird vom Spiegel in sich reflektiert und in den Resonator zurückgekoppelt.

Der Vorteil dieser Anordnung liegt nun darin, daß der Einfallswinkel des Lichtes auf das Gitter frei wählbar ist und im Betrieb konstant bleibt. So kann insbesondere zur Optimierung der Auflösung das Gitter unter streifendem Einfall so eingesetzt werden, daß durch den Strahl, der aus der Küvette auf das Gitter trifft, die ganze Gitterbreite ausgeleuchtet wird. Auf diese Weise entfällt die sonst übliche Strahlaufweitungsoptik im Resonator. Die Winkeldispersion eines Gitters wird

gegeben durch (15):

$$d\alpha / d\lambda = n / (a \cdot \cos\alpha)$$

Dabei ist α der Winkel des gebeugten Strahles zur Gitternormalen, n die Beugungsordnung, a die Gitterkonstante und λ die Lichtwellenlänge. Die Dispersion des Strahles, der das Gitter, von der Farbstoffzelle kommend, verläßt und auf den Spiegel trifft, ist demnach gering, weil der Beugungswinkel klein ist. Nach Reflexion am Spiegel und nochmaliger Beugung am Gitter tritt der Strahl unter streifendem Winkel (nahe 90°) aus dem Gitter aus. Der Nenner des Bruchs wird dabei sehr klein. Daher wird eine Optimierung der Winkeldispersion in dieser Anordnung ohne die in der Littrow-Montierung notwendige Strahlaufweitungsoptik erreicht. Gleichzeitig wird die Auflösung durch die Beleuchtung der gesamten Gitterbreite bei streifendem Einfall optimiert: Die Auflösung des optischen Gitters steigt mit der Anzahl der beleuchteten Gitterstriche.

Bei einer Wellenlänge von 600 nm wurde in dieser Anordnung eine spektrale Breite der Laserstrahlung von 10^{-2} nm erreicht. Diese Breite war durch die Auflösung des verwendeten Gitters beschränkt (13). Der Lichteinfallswinkel auf das Gitter betrug 17° , verwendet wurde ein Gitter mit 1200 Strichen pro mm und einer Breite von 25 mm. Einschränkung der Bandbreite führt zu einer Schwächung der Rückkopplung und damit zu geringerer Laserleistung. Abbildung II.4 zeigt die gemessene Impulsenergie als Funktion der Bandbreite bzw. des Lichteinfallswinkels auf das Gitter. Bis zu Bandbreiten um $6 \text{ \AA}$ wird die optimale Impulsenergie nahezu erhalten, zu kleineren Bandbreiten hin fällt die Kurve dann zunehmend ab. Bei ca. $1 \text{ \AA}$ ist die halbe maximale Impulsenergie erreicht. Die Abbildung ist der Diplomarbeit von H. Baldauf entnommen (13).

Mit der hier beschriebenen Lichtquelle wurden bei optimalem Wirkungsgrad Impulsleistungen von ca. 10 kW erzielt. Die Strahleigenschaften

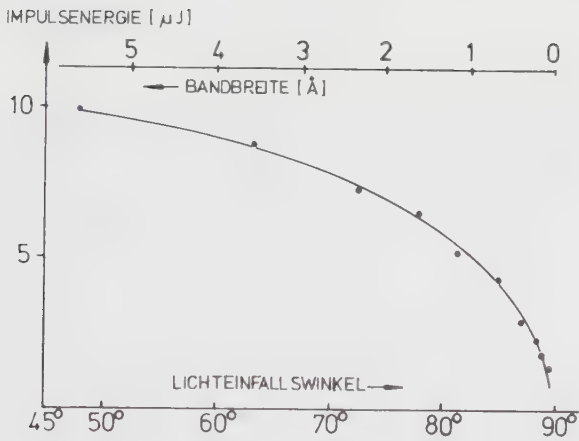


Abb. II. 4.

Impulsenergie des Farbstofflasers als Funktion
der Bandbreite, b.z.w. des Lichteinfallswinkels
auf das optische Gitter. (13)

reichen aus, um im Fokus des Strahls auf der Probe Leistungsdichten von der Größenordnung 10^8 W/cm^2 zu erzeugen. In Verbindung mit der im folgenden zu beschreibenden Nachweiselektronik konnte damit gut nachweisbare Zweiphotonen-Photoemission angeregt werden.

II. 2. Die Meßelektronik

Da es sich bei dem hier untersuchten Zweiphotonen-Photoeffekt um einen Prozeß zweiter Ordnung handelt, sind trotz der hohen im Fokus des Laserstrahles erreichbaren Leistungsdichten die zu erwartenden Photoausbeuten gering. Die thermische Belastung der Probe bedingt darüber hinaus eine Einschränkung der sinnvollerweise anregbaren Photoausbeute. Bei konstanter Größe der beleuchteten Fläche ist die mit einem Laserimpuls verbundene Temperaturerhöhung der Probenoberfläche zur Wurzel der ausgelösten Ladungsmenge proportional (siehe hierzu Abschn. IV.2.). Senkung der thermischen Belastung durch Vergrößern der beleuchteten Fläche führt bei konstanter Leistung des Lasers zu einer Abnahme der Photoemission. Die hohen Leistungsdichten, die notwendig sind um einen meßbaren Effekt zu erzielen, können auf Oberflächentemperaturen in der Nähe von 1000°C führen.

In diesen Experimenten ist daher stets ein Kompromiß zwischen einer noch sinnvollen Amplitude des Photoemissionssignals und der Oberflächentemperatur zu schließen. Optimale Verhältnisse im Sinne geringer Belastung der Proben würden daher bei Leistungsdichten erzielt, bei denen der Nachweis der Photoelektronen im Zählbetrieb erfolgen kann. In diesem Falle ist ein im Vakuum eingebauter Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV) notwendig. Dieses Nachweisverfahren bringt allerdings bei der geringen Impulsfolgefrequenz des Lasers und der kurzen Impulsdauer lange Meßzeiten mit sich:

Die Lichtimpulse haben eine Dauer von $< 3\text{ nsec}$. In dieser Zeit werden sämtliche Photoelektronen aus der Probe ausgelöst. Ein Nachweis im Zählbetrieb ist nur möglich, wenn die Wahrscheinlichkeit klein ist, daß in einem Lichtblitz mehr als ein Elektron den Detektor erreicht. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so kann ein SEV die Ereignisse, die in kürzerem Zeitabstand als 3 nsec aufeinander folgen, nicht auflösen und die Messung muß daher analog, d.h. aus der Impulshöhe erfolgen.

Analogmessungen sind bei kleinen Signalpegeln wesentlich empfindlicher auf Störsignale als digitale Meßverfahren. Um in diesen Fällen das Nutz-Rausch-Verhältnis zu verbessern, stehen prinzipiell zwei Möglichkeiten zur Verfügung:

a) Für Signale mit fester Wiederholfrequenz und kleinem Tastverhältnis, d.h. einem Verhältnis von Totzeit zu Signaldauer, das nicht wesentlich über 1 liegt, bietet sich die Möglichkeit einer phasenempfindlichen Gleichrichtung des Signals an. Streng periodische Signale haben ein diskretes Fourierspektrum. Der phasenempfindliche Verstärker wird auf eine starke Fourierkomponente des Signals abgestimmt.

b) Signale mit schwankender Wiederholfrequenz und großem Tastverhältnis (in unserer Anwendung ca. 10^7) haben ein sehr breites Fourierspektrum. Anwendung des Prinzips der phasenempfindlichen Gleichrichtung liefert daher nur schlechte Ergebnisse.

Hier bietet sich die Möglichkeit an, einen elektronisch mit dem Nutzsignal synchronisierten integrierenden Verstärker zu benutzen, dessen Eingang nur während der Dauer des Signals aktiviert wird, während der Totzeit gesperrt bleibt. Durch Messung des Untergrundes in einem zweiten identisch aufgebauten Verstärker und anschließende Subtraktion der beiden Meßwerte erhält man die Signalhöhe des Impulses unabhängig von Störsignalen, die während der Totzeit auftreten. Dies ist das Prinzip des Boxcar-Integrators, das im folgenden

angewendet wird.

II.2.1. Der Vorverstärker

Für unsere Messungen stand ein geeigneter SEV nicht zur Verfügung. Die Messungen wurden daher mit Hilfe eines elektronischen Verstärkers durchgeführt. Hierzu diente ein ladungsempfindlicher Vorverstärker der Herstellerfirma Friesseke u. Hoepfner, mit der Typenbezeichnung FHT 640 F. In Verbindung mit einem Boxcar-System wurde eine Nachweisgrenze von $\text{ca. } 10^{-17} \text{ Asec}$ erreicht.

Bei dem verwendeten Vorverstärker handelt es sich um einen extrem gegengekoppelten Transistorverstärker mit einem Eingangswiderstand von etwa $10^8 \Omega$. Die Gegenkopplung erfolgt über eine Kapazität C_0 von $\text{ca. } 10^{-12} \text{ F}$, die durch einen Widerstand R von $10^9 \Omega$ überbrückt ist (Abb. II.5). Die Zeitkonstante dieses Rückkoppelgliedes bestimmt die Abfallzeit des Integrators, sofern nicht die Zeitkonstante des Eingangskreises (z.B. gebildet aus Probe-Masse-Kapazität C_p und Isolationswiderstand R_I in Abb. II.5) niedriger ist. In unseren Photoemissionsexperimenten war die Zeitkonstante des Eingangskreises durch C_p ($\text{ca. } 5 \cdot 10^{-11} \text{ F}$) und den Eingangswiderstand des Verstärkers ($\text{von } 10^8 \Omega$) bestimmt. Sie lag mit $5 \cdot 10^{-3} \text{ sec}$ über der des Rückkoppelgliedes mit $\text{ca. } 10^{-3} \text{ sec}$. Die Wirkungsweise des Verstärkers ist im Prinzip folgendermaßen zu verstehen:

Eine Ladung Q_1 am Eingang 1 des Verstärkers führt zu einer Anhebung des Potentials am Eingang. Dies bewirkt eine Absenkung des Potentials am Ausgang 2 des invertierenden Verstärkers. Über die Gegenkopplung wird das Potential 1 wieder soweit gesenkt, bis 1 und 2 auf gleichem Potential liegen. Der Spannungshub am Ausgang, der zur Kompensation einer Ladung Q_1 am Eingang nötig ist, ist gegeben durch die Größe der Rückkoppelkapazität: $V_2 = Q_1 / C_0$.

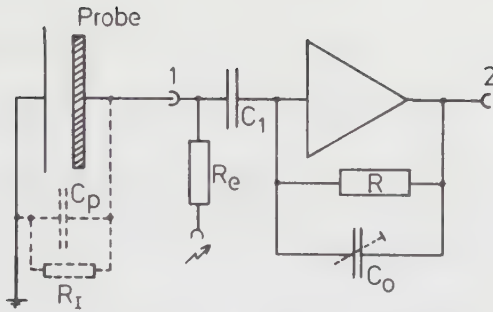


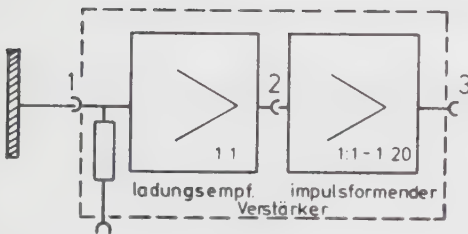
Abb. II.5

Prinzipschaltbild des ladungsempfindlichen Vorverstärkers.

1 Eingang des Verstärkers

2 Ausgang

die Meßanordnung ist als Kondensator dargestellt, mit Kapazität C_p und Parallelwiderstand R_I (Isolatorwiderstand)



Blockschaltbild des Vorverstärkers mit dem zeitlichen Verlauf der Signale in einem Photoemissions-experiment:



U_1 : Eingangssignal

U_2 : Signal an Ausgang 2

U_3 : geformter Impuls an

Ausgang 3

Abb. II.6

Die Wahl einer möglichst kleinen Rückkoppelkapazität (ca. 10^{-12} F) ermöglicht die für einen elektronischen Verstärker sehr hohe Nachweisempfindlichkeit:

Eine Ladungsmenge von ca. 10^{-17} Asec, d.h. ca. 100 Elektronen, am Eingang des Verstärkers führt zu einem Spannungshub von etwa 10^{-5} V am Ausgang. Das Eigenrauschen der Anordnung bestimmt die Nachweisgrenze und ist einer Ladungsamplitude von etwa 10^{-17} Asec äquivalent.

Da die Verstärkung des Gerätes nur von C_0 abhängt, ist die Messung unempfindlich gegen Veränderungen der Proben-Masse- und der Zuleitungskapazität. Dies ist von Bedeutung bei den Messungen der Photoausbeute als Funktion des Lichteinfallswinkels, wo mit der Probendrehung im Vakuum Kapazitätsänderungen verbunden sind.

Dem ladungsempfindlichen Verstärker ist ein impulsformender Verstärker mit veränderlicher Verstärkung zwischen 1 und 20-fach nachgeschaltet (Abb. II.6). Dieser Teil der Schaltung liefert Impulse, deren Form in weiten Grenzen unabhängig von der Art des Eingangssignals, und deren Höhe proportional zu der am Eingang gemessenen Ladungsmenge ist.

Der Zeitpunkt, zu dem der geformte Impuls auftritt, ist korreliert mit dem Signal am Verstärkereingang. Daher ist in dem Ausgangssignal Information über die im Impuls transportierte Ladungsmenge und über den Zeitpunkt des Impulses enthalten. Die Information über den zeitlichen Verlauf des Signals am Verstärkereingang wird dagegen zerstört. In welchen Grenzen die Impulsform am Eingang die Signalf orm am Verstärkerausgang beeinflussen kann, wurde anhand von Wechselspannungssignalen der in Abb. II.8 oben angegebenen Form untersucht. Dabei wurden Eingangssignale verwendet, deren Impulsintegral verschwindet. Eingangssignale dieser Form treten bei Messun-

FWHM-Auflösung $\times 2 \cdot 10^{16} (\text{Asec})^{-1}$

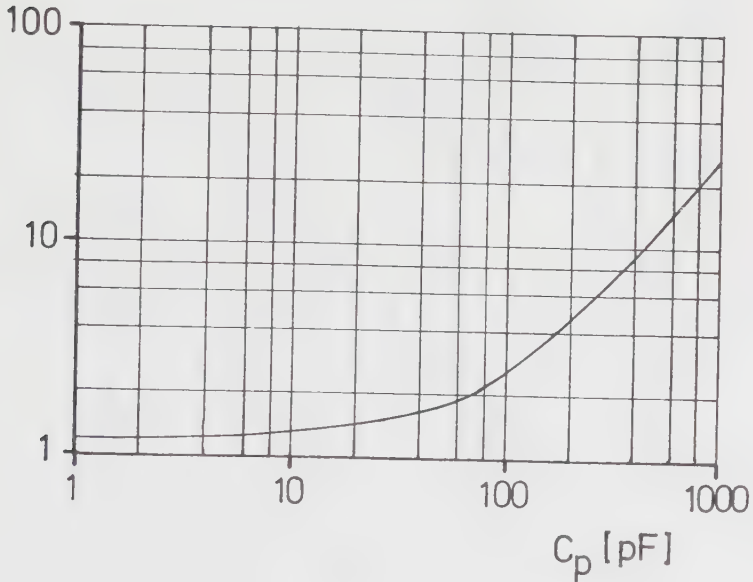


Abb.II.7.

Verlauf der Nachweisgrenze eines ladungsempfindlichen Vorverstärkers als Funktion der Probe- Masse Kapazität (siehe Abb. II.5.) nach (16).

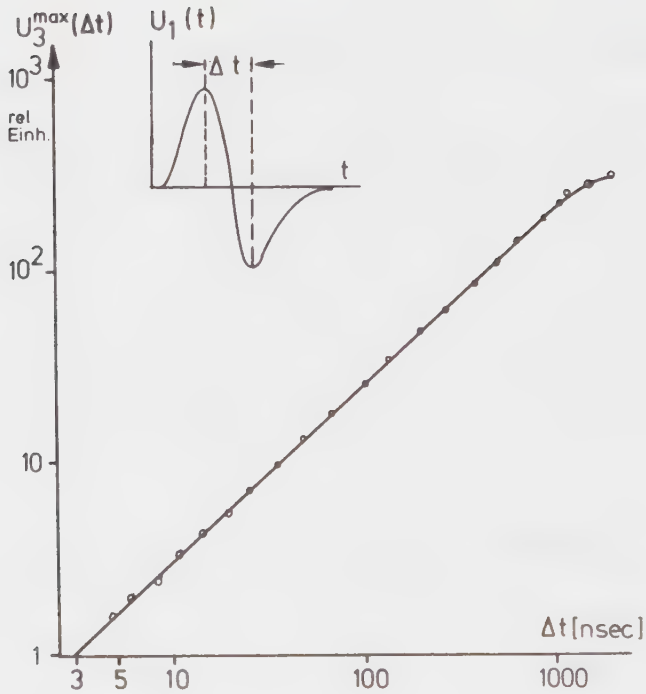


Abb. II 8

Doppelimpulse, deren Zeitintegral verschwindet, verursachen am Ausgang des Vorverstärkers Signale, deren Amplituden von der Zeit Δt zwischen Impulsmaximum und Minimum abhängen. Die Signalamplitude am Ausgang 3 des Vorverstärkers ist als Funktion der Zeit Δt , für konstante Höhe des Eingangssignals aufgetragen.

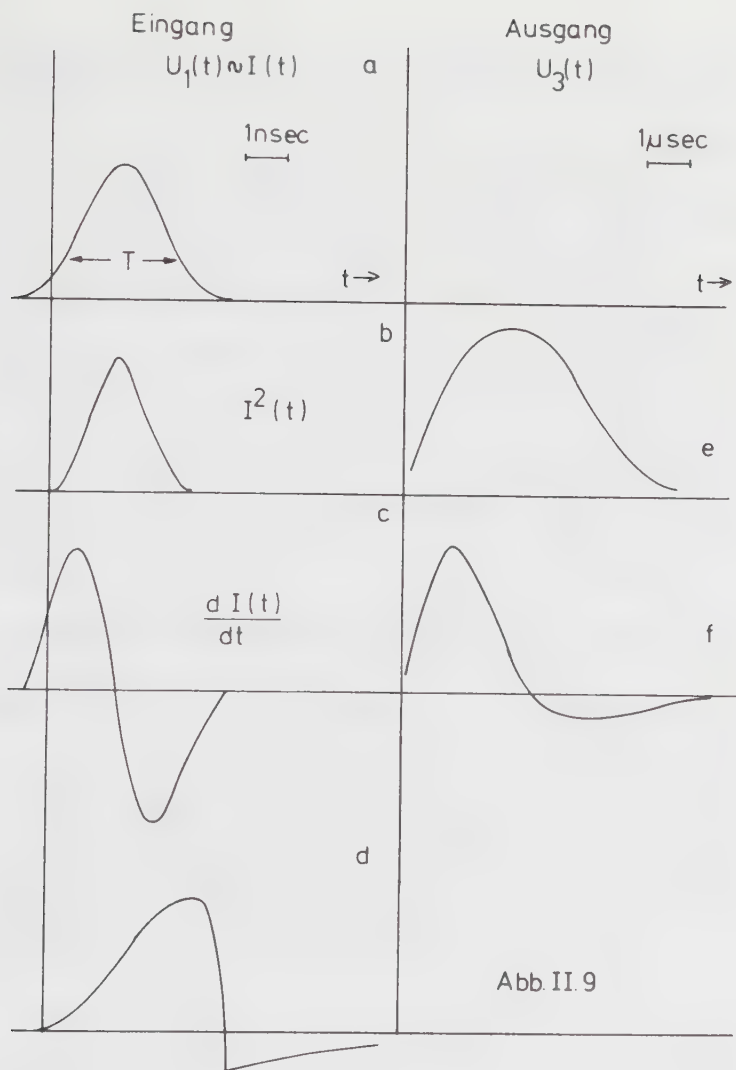


Abb. II.9. gibt einen Vergleich der Form verschiedener Eingangssignale mit den entsprechenden Ausgangssignalen an Ausgang 3 in Abb.

II. 6. wieder:

- a Form des Lichtimpulses und Zeitskala für a) bis d).
- b Zweiphotonen-Photoemissionssignal, proportional zum Quadrat der Lichtintensität. Der Ausgangsimpuls ist unter e) wiedergegeben.
- c Ein Eingangssignal, das aus einem Doppelimpuls verschwindenden Zeitintegrals besteht, führt bei kleinerem Zeitabstand zwischen Maximum und Minimum als 10^{-6} sec zu einem Ausgangssignal der Form f).
- d Ein Eingangssignal verschwindenden Zeitintegrals, das aus einem positiven Impuls, gefolgt von einem exponentiell abfallenden negativen Signalanteil besteht, führt zu einem Ausgangsimpuls der Form e), wenn die Zeitkonstante größer als 10^{-6} sec ist.
- e Ausgangssignal im Fall b) und d). Die Halbwertsbreite des Impulses beträgt ca. $3,5 \cdot 10^{-6}$ sec.
- f Ausgangssignal bei kurzen Doppelimpulsen der Art c). Die Halbwertsbreite dieses Impulses beträgt ca. $1,7 \cdot 10^{-6}$ sec.

Signale der Art c) treten in Experimenten an CO-bedeckten Ni-Oberflächen auf. Sie sind dort eine Folge eines Ladungstransportes aus dem Metall in Zustände des Adsorbates (siehe Anhang).

gen an Ni-Oberflächen auf, an denen CO adsorbiert wurde. Hier werden durch den Lichtblitz Ladungsträger in Adsorbatniveaus angeregt, um nach kurzer Lebensdauer im Adsorbatzustand wieder in das Metall zurück zu fließen. Die Zeitverzögerung Δt zwischen Auflade- und Entladeimpuls analog der Signalform in Abb.II.8. ist dabei durch die Lebensdauer bestimmt (siehe Abschnitt VI.).

In Abb.II.8 ist die Amplitude des Ausgangssignals als Funktion der Verzögerung Δt im Eingangskreis gemessen. Wir finden ein nahezu lineares Anwachsen des Ausgangssignals als Funktion der Zeitverzögerung Δt des Eingangssignals im Bereich von 10^{-9} sec bis zu ca. 10^{-6} sec. Die Anstiegszeit des geformten Signals liegt in der Größenordnung von 10^{-6} sec. Bei größerem Impulsabstand am Eingang wird die Impulsform zeitlich aufgelöst, ein Empfindlichkeitsgewinn ist nicht mehr zu erwarten.

Die Impulsform eines Ausgangssignales, das durch ein Eingangssignal mit kleinerer Zeitverzögerung Δt als 10^{-6} sec verursacht wird, unterscheidet sich von der eines Signals mit größerer. Abb.II.9 gibt einen Vergleich mehrerer Signalformen wieder. Die Halbwertsbreite des Ausgangssignals in Abb.II.9 e beträgt ca. $3,5 \cdot 10^{-6}$ sec. Die Signalform tritt für Einzelimpulse, wie b), oder Doppelimpulse von der Art d) auf. Kurze Doppelimpulse der Form c) führen zu einem verkürzten Ausgangssignal, wie es unter f) wiedergegeben ist. Die Halbwertsbreite dieses Ausgangssignals f) beträgt etwa $1,7 \cdot 10^{-6}$ sec.

In den Photoemissionsexperimenten wurden Ladungsmengen zwischen 10^{-15} Asec und 10^{-17} Asec gemessen. Am impulsformenden Ausgang entstehen dabei Amplituden zwischen 10^{-3} V und 10^{-5} V bei einer Impulsbreite von ca. $3,5 \cdot 10^{-6}$ sec. Die Amplitude elektrischer Störungen , die trotz der Abschirmung von der Probenzuleitung aufge-

fangen werden, liegt in der Größenordnung 10^{-3} V. Die Folgefrequenz der Lichtimpulse liegt bei ca. 10 Hz. Um das ungünstige Nutz-Rausch-Verhältnis bei der kurzen Impulsdauer zu verbessern, wird der Ausgang des Vorverstärkers in den Eingang des Boxcar-Systems eingekoppelt, das im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

II.2.2. Das Boxcar-System

Die Boxcar-Elektronik der Herstellerfirma Molelectron besteht aus zwei Kanälen mit je einem Verstärker und je zwei ansteuerbaren Integratoren. Das Blockschaltbild ist in Abb. II.1. wiedergegeben.

Die Verstärkungsfaktoren der beiden Verstärker sind zwischen 1 und 10^3 variabel. Die Verstärker sind intern mit RC-Filtern als Koppelgliedern zwischen den einzelnen Stufen versehen. Die Zeitkonstanten dieser RC-Glieder können den Meßbedingungen angepaßt werden:

Die Verarbeitung von Impulsen erfordert einen möglichst breitbandigen Betrieb des Verstärkers. In der praktischen Anwendung können jedoch dem Meßsignal Störungen überlagert sein, deren Fourierspektrum in Frequenzbereichen maximale Amplitude annimmt, in denen das Spektrum des Signales nur geringe Beiträge hat. In diesem Fall ist es möglich, die Störungen durch die Einschränkung der Bandbreite des Verstärkers zu unterdrücken. Zu diesem Zweck ist mit Hilfe der Koppelglieder die 3 dB-Abschneidefrequenz nach tiefen Frequenzen zwischen 160 Hz und 160 kHz und die obere Abschneidefrequenz zwischen 1,6 kHz und 1,6 MHz wählbar.

Der Ausgang des Verstärkers wird in den Eingang des Boxcar-Integrators eingespeist. Das Prinzipschaltbild des Integrators ist für einen Kanal in Abb. II.10 wiedergegeben. Er besteht aus zwei identisch aufgebauten RC-Gliedern. Diese können durch je einen unabhängig an-

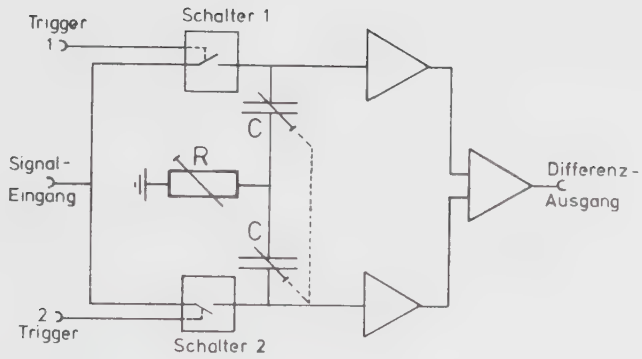


Abb. II.10

Prinzipschaltbild des Boxcarintegrators

steuerbaren Schalter zu einem Integrationsglied geschaltet werden. Zeitpunkt und Dauer des Schließens werden extern bestimmt. Dazu liefert ein Impulsgenerator Impulse einer Dauer zwischen 10^{-8} sec und 10^{-1} sec. Die Dauer dieser Rechteckimpulse bestimmt die Schließzeit des Schalters. Der Beginn der Impulse wird durch ein Signal ausgelöst, das ein Photovervielfacher liefert, der auf das Streulicht des Farbstofflasers empfindlich ist. Dieses Signal wird daher stets gleichzeitig mit dem Laserimpuls ausgelöst (Abb. II, 1). Durch eine wählbare Verzögerung des Rechteckimpulses gegenüber dem Multipliersignal wird der Zeitpunkt des Schließens mit dem Meßsignal am Eingang des Integrators synchronisiert. Die Schließdauer wird in der Regel so gewählt, daß der Kondensatorkreis nur während des maximalen Signalhubes mit dem Eingang verbunden ist. Auf diese Weise wird erreicht, daß die Spannung am Kondensator stets dem Verlauf der Signalamplitude aufeinander folgender Impulse mit der Zeitkonstante des RC-Gliedes folgt. Die tatsächliche Zeitkonstante am Ausgang der Anordnung ist dann um den Faktor Totzeit/Schließzeit verlängert.

Der am Kondensator im Schließzyklus anliegenden Signalspannung sind Störspannungen und Nullpunktverschiebungen der Verstärker überlagert. Zur Ausschaltung dieser Fehlerquellen dient der zweite Integrator jedes Kanals. Mit einer einstellbaren Verzögerung liefert der Impulsgenerator einen zweiten Schließimpuls gleicher Dauer, der den zweiten Integrator schaltet. Der Schließzyklus dieses RC-Gliedes wird möglichst kurz nach dem Signal so gelegt, daß die Signalamplitude zu diesem Zeitpunkt bereits auf vernachlässigbar kleine Werte abgefallen ist. Auf diese Weise wird erreicht, daß die Spannung am Kondensator des zweiten Integrators stets die Amplitude von Nullpunktverschiebungen und Störungen wiedergibt, deren Periode größer ist, als die Signalbreite. Durch Differenzbildung der beiden Integratorausgänge wird das Meßsignal um diese Störungen korrigiert.

In einem der beiden Kanäle des Boxcar-Systems wird das Photoemissionssignal verarbeitet, in dem anderen ein Referenzsignal. Das Referenzsignal stammt von einem Photomultiplier, der das Licht über ein Quarzplättchen als Strahlteiler aus dem Laserstrahl des Farbstofflasers erhält (Abb. II.1.). Das Signal ist somit proportional zur Impulsenergie des Laserblitzes, was bei konstanten Strahleigenschaften eine Proportionalität zur Lichtintensität liefert. Bei Messungen des Zweiphotonen-Effektes wird dem Verstärker des Referenzkanales ein Verstärker mit quadratischer Kennlinie nachgeschaltet. Auf diese Weise wird erreicht, daß die Amplitude des im Integrator gemessenen Signals stets proportional dem ebenfalls quadratisch von der Intensität abhängenden Photoemissionssignal ist.

Die Normierung des Meßsignals auf konstante Laserintensität geschieht gleichzeitig mit dem Einlesen in einen Vielkanalanalysator. Die Analogausgänge der beiden Kanäle des Boxcar-Systems werden auf die Eingänge eines Zweikanal-Analog-Frequenz-Konverters gegeben. An den Ausgängen können Impulse abgenommen werden, deren Wiederholfrequenz proportional zur Eingangsspannung ist. Diese Impulse werden als Zählimpulse dem Vielkanalanalysator zugeführt. Die Impulse des Signalkanals sind dabei über einen elektronischen Schalter an den Eingang des Vielkanalzählers gekoppelt. Dieser Schalter ermöglicht die Übertragung so lange, bis eine vorgewählte Anzahl von Referenzimpulsen in einem gesonderten Zähler registriert ist. Der letzte Impuls dieser vorgewählten Zahl bewirkt das Ende des Einlesezyklus. Erst ein Adressenimpuls für den Analysator löst für den neuen Kanal wieder den Ablauf eines solchen Meßzyklus aus. So werden im Analysator stets Werte gespeichert, die auf die Referenzintensität bzw. auf das Quadrat der Intensität, bei Verwendung des quadratischen Verstärkers, normiert sind. Die im Analysator gespeicherten Werte werden zur weiteren Auswertung in einem X-Y-Schreiber ausgelesen.

Die Adressenimpulse für den Analysator gibt eine Schrittmotorsteuerung, die gleichzeitig die Veränderung des Parameters bewirkt, der in der Messung der X-Achse zugeordnet ist.

11.3. Messung von Energieverteilungskurven der Photoelektronen

Zur Messung der Energieverteilung von Photoelektronen stand in den vorliegenden Experimenten kein Energieanalysator zur Verfügung. Energieverteilungskurven wurden deshalb aus Messungen des Photostromes als Funktion der Gegenspannung zwischen Probe und den Edelstahlwänden der Apparatur als Gegenelektrode gewonnen. Die geometrischen Verhältnisse in der Anordnung und die lokalen Schwankungen der Austrittsarbeit der Wände beschränken die erreichbare Energieauflösung auf ca. 0,2 eV. Im folgenden wird besonders die Veränderung der Energie der schnellsten Photoelektronen als Funktion der Photonenenergie des Lichtes in der Identifizierung des Zweiphotonen-Photoeffektes eine Rolle spielen. Um in den Energieverteilungskurven die hochenergetischen Grenzen in der Gegenspannungsskala direkt vergleichen zu können, muß vorausgesetzt werden, daß die Austrittsarbeit der Apparaturwände während der Messung konstant bleibt. Diese Messungen können daher nicht in Adsorptionsexperimenten durchgeführt werden. In Experimenten an reinen Oberflächen befindet sich der Innenraum der UHV-Apparatur unter dem Restgasdruck der Apparatur im 10^{-10} Torr-Bereich. Veränderungen der Austrittsarbeiten sind daher über lange Zeiträume ausgeschlossen.

Zur Messung der Gegenspannungskurven wurde die Probe über die Meßleitung mit Hilfe der Spannungsquelle (Abb. II.1.) auf positives Potential gegen Masse gelegt. Die Spannung wurde über einen Spannungs-

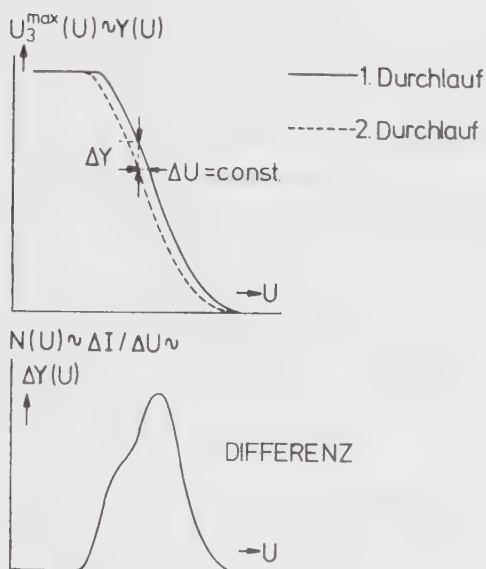


Abb.II.11

Bildung des Differenzenquotienten beim Einlesen der Gegenspannungskurven in den Vielkanalanalysator:

1. Durchlauf : Die Gegenspannungskurve wird in den Vielkanalanalysator eingelesen.
2. Durchlauf : Die zweite Gegenspannungskurve wird in der Spannungsachse um ΔU verschoben von der im ersten Durchlauf gespeicherten subtrahiert.

teiler von einem Schrittmotor stufenweise erhöht, während gleichzeitig durch die Schrittmotorsteuerung die Adresse des Vielkanalzählers weitergeschaltet wurde. Dabei ergibt sich im Analysator eine integrale Energieverteilungskurve (Kurve 1 in Abb.II.11).

Durch Zuschalten einer Hilfsspannung von 0,1 V in die Zuleitung zwischen Spannungsteiler und Vorverstärker wurde die Zuordnung der Spannungswerte zu den Kanälen bei jedem zweiten Durchlauf der Gegenspannung um 0,1 V verschoben. Gleichzeitig mit dem automatischen Zuschalten der Hilfsspannung wird der Vielkanalanalysator auf Subtraktion geschaltet. Dadurch wird die zweite Gegenspannungskurve von der bereits gespeicherten ersten abgezogen. Insgesamt ergibt sich in jedem Kanal ein Wert, der die Differenz der Photoausbeuten der 0,1 V getrennten Spannungswerte wiedergibt. Ist die Hilfsspannung positiv, so erhält man auf diese Weise nach jedem geradzahligen Durchlauf die differenzierte Anlaufkurve der Photoelektronen, gemittelt über die Zahl der Durchläufe, d.h. die Energieverteilungskurve der Photoelektronen (Abb.II.11).

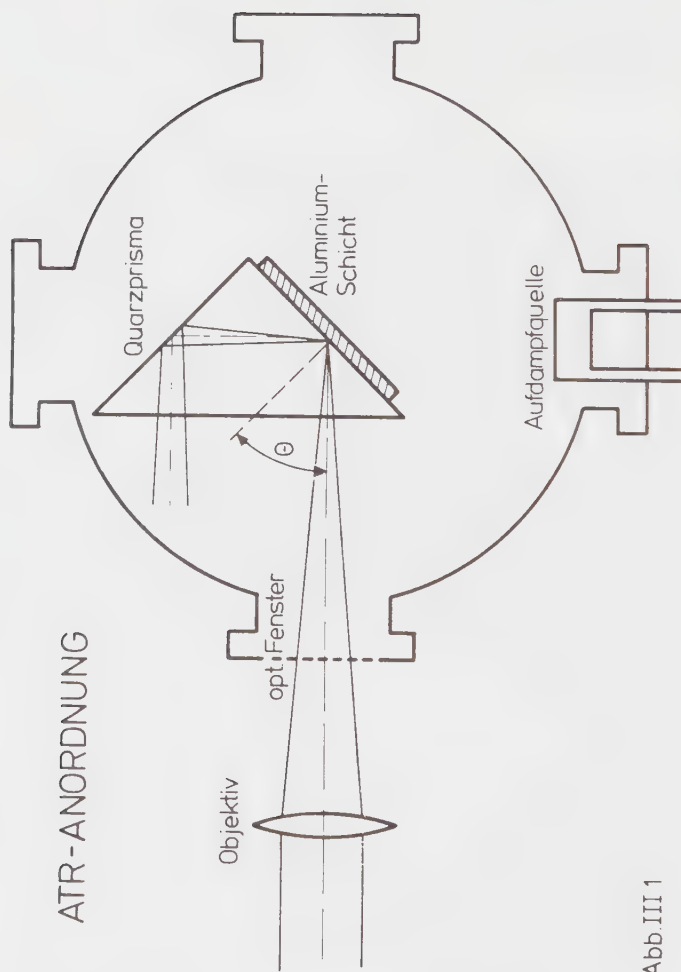
III. Zweiphotonen-Photoemission aus Al-Aufdampfschichten in der Resonanz des Oberflächenplasmons

In der Literatur über laserinduzierte Photoemission wird seit den ersten Experimenten immer wieder das Problem der thermisch durch starke Erhitzung der Probe angeregten Photoemission diskutiert. Zu Beginn dieser Experimente ergab sich daher die Frage, ob mit der vorhandenen Lichtquelle und der verfügbaren Leistung überhaupt ein nichtlinearer Effekt anregbar sein, und ob dieser von thermischen Störungen zu trennen sein würde.

Der Farbstofflaser, der zu Beginn unserer Experimente verwendet wurde, stellte nur einen sehr engen Photonenenergiebereich zur Verfügung ($\hbar\omega \leq 2,6$ eV) und hatte merklich schlechteren Wirkungsgrad als die in Abschnitt II.1. beschriebene, später verwendete Version. Als Probenmaterial sollte daher sinnvollerweise eine Substanz mit niedriger Austrittsarbeit verwendet werden, die gleichzeitig möglichst hohe Absorption des Laserlichtes ermöglicht.

Die erste Forderung ist mit Al hinreichend erfüllt: Die Austrittsarbeit einer Al-Oberfläche liegt bei 4,2 eV und damit genügend weit über der erreichbaren Photonenenergie von 2,6 eV, um Einphotonen-Photoemission auszuschließen, aber tief genug, um gut nachweisbare Zweiphotonen-Photoemission bei der Anregungsenergie um 5,2 eV zu ermöglichen. Das Problem der hohen Reflektivität dieses Metalles, im sichtbaren Spektralbereich ca. 98%, kann durch Anwendung der ATR-Methode umgangen werden.

Die Abkürzung ATR steht für "abgeschwächte Totalreflexion". Diese Methode ist in optischen Experimenten und der Einphotonen-



Schematische Darstellung der Meßanordnung in den ATR-Experimenten

Photoemission (17) bereits mehrfach angewandt worden. Für unsere Experimente bietet sie die einfache Möglichkeit, bei geeigneter Wahl der Schichtdicke der Al-Aufdampfschicht auf einem Quarzprisma, die in der Schicht absorbierte Laserleistung um mehr als eine Größenordnung von ca. 2% auf ca. 90% zu erhöhen. Das Prinzip der abgeschwächten Totalreflexion beruht auf einer Phasenanpassung der Oberflächenschwingung des Elektronengases an der Aluminium-Vakuum-Grenzfläche an die schräg auf die Glas-Metall-Grenzfläche einfallende Lichtwelle. Durch geeignete Wahl des Lichteinfallswinkels kann die Resonanzbedingung erfüllt werden.

III.1. Das UHV-System

Die Meßanordnung ist in Abb.III.1. schematisch dargestellt. Ein rechtwinkeliges Prisma aus Quarzglas ist im Ultrahochvakuum um eine zur Prismenachse parallele Drehachse drehbar aufgehängt. Aus einer Aufdampfquelle wird Al auf eine der Kathetenflächen aufgedampft. Die Dicke der Aufdampfschicht wird während des Dampfens kontrolliert. Um optimale Ankoppelung des Oberflächenplasmons zu erreichen, sollte die Schichtdicke um $250 \text{ \AA}$ betragen. Die Schichtdicke wurde mit Hilfe eines gleichzeitig mitbedampften Schwingquarzes aus dessen Frequenzänderung bestimmt.(18)

Das Laserlicht mit einer Photonenenergie zwischen 2 eV und 2,9 eV tritt durch ein Quarzfenster in die UHV-Apparatur ein. Es trifft auf die Hypothenusenfläche des Prismas. Der im Inneren des Prismas auf die bedampfte Fläche fallende Strahl wird dort totalreflektiert. Abb.III.1. zeigt den Strahlengang im Prisma. Der Lichteinfallswinkel auf die Kathetenfläche (θ) wird gegen die Oberflächennormale gemessen. Der im Prisma zweimal totalreflektierte Strahl tritt parallel

DISPERSION DES OBERFLÄCHENPLASMONS

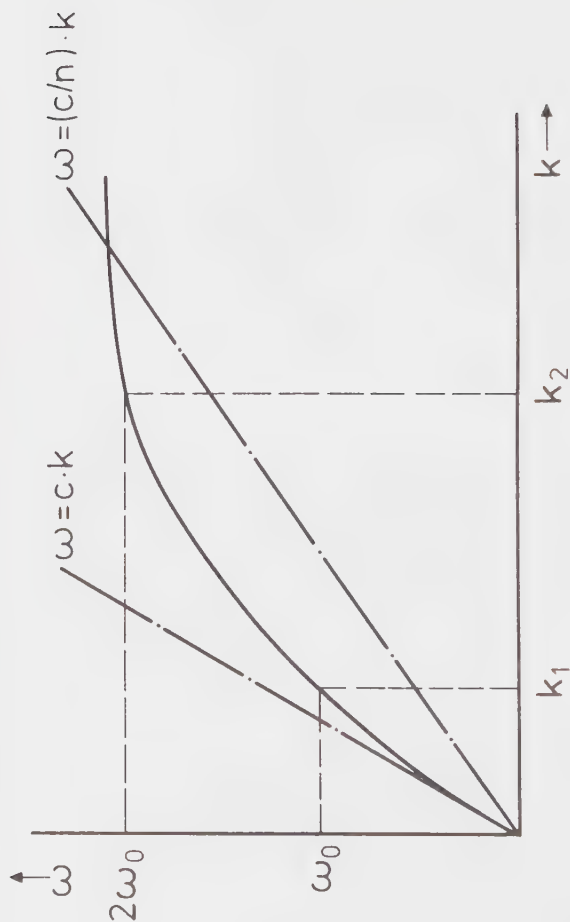


Abb III. 2

zur Richtung des einfallenden Strahles aus dem Prisma aus und verläßt die Apparatur wieder durch das Fenster. Auf diese Weise wird sichergestellt, daß die nachgewiesenen Photoelektronen nicht durch Vorgänge an der Wand der Apparatur ausgelöst werden.

Die Aufdampfschicht ist gegen Masse isoliert und über eine elektrische Durchführung mit dem Eingang des Vorverstärkers verbunden. Das Meßsignal liefert so die gesamte in einem Laserimpuls ausgelöste Ladungsmenge. Der Aufbau der Meßelektronik ist in Abb.II.1. wiedergegeben und im Abschnitt II beschrieben.

Der Basisdruck der UHV-Anordnung lag im unteren 10^{-10} Torr-Bereich. Als Pumpen standen eine 200 l/sec Ionengetterpumpe und eine 240 l/sec Turbopumpe zur Verfügung.

III. 2. ATR-Experimente

Anregung des nichtstrahlenden Oberflächenplasmons an der Metall-Vakuum-Grenzfläche ist durch Licht, das aus dem Vakuum einfällt, nicht ohne einen zusätzlichen k-Vektor-Übertrag möglich. Abb.III.2. zeigt schematisch die Dispersion des nichtstrahlenden Oberflächenplasmons, zusammen mit der Photonendispersion im Vakuum ($\omega = c \cdot k$) und im Glas ($\omega = (c/n) \cdot k$). Die Photonendispersionskurve im Vakuum liegt stets über der des Oberflächenplasmons. Im Nullpunkt ist sie Tangente an die Dispersionskurve des Oberflächenplasmons. Der Wellenvektor der Oberflächenplasmaschwingung ist parallel zur Oberfläche gerichtet. Um daher eine Ankoppelung an die Lichtwelle unter k-Erhaltung zu ermöglichen, muß die oberflächenparallele Komponente $k_{\parallel} = k \cdot \sin(\theta)$ des k-Vektors der Lichtwelle gleich der des Oberflächenplasmons k_p sein. Für Licht, das aus dem Vakuum die Metalloberfläche

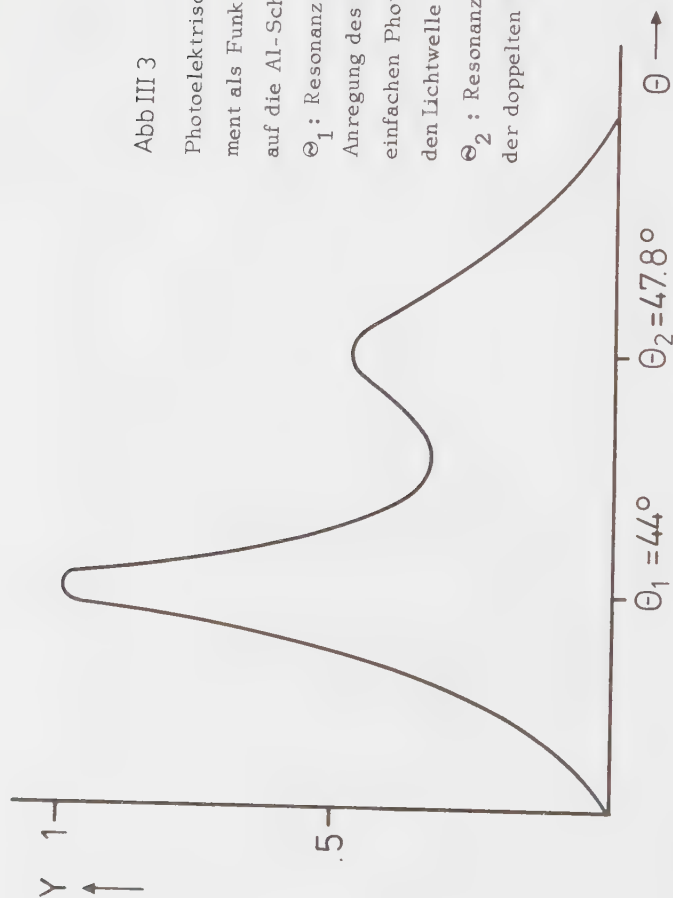


Abb III 3

Photoelektrische Ausbeute im ATR-Experiment als Funktion des Lichteinfallswinkels Θ auf die Al-Schicht:

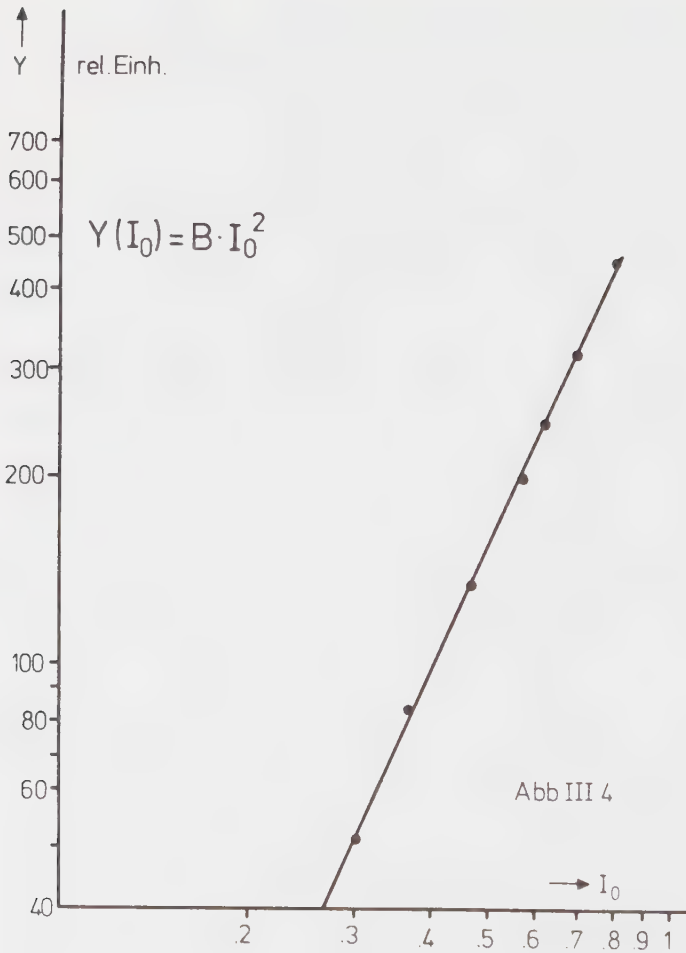
- Θ_1 : Resonanzstellung der Schicht zur Anregung des Oberflächenplasmons der einfachen Photonenenergie der einfallenden Lichtwelle $\hbar\omega = 2,6 \text{ eV}$
- Θ_2 : Resonanz des Oberflächenplasmons der doppelten Photonenenergie $2 \cdot \hbar\omega$

trifft, ist diese Bedingung unmittelbar nicht erfüllbar: Parallel zur Oberfläche einfallendes Licht besitzt einen kleineren k -Vektor, als das Oberflächenplasmon derselben Quantenenergie.

Für Licht, das aus der Unterlage einfällt, sind die Verhältnisse dagegen anders: Der k -Vektor des Lichtes ist wegen des von 1 verschiedenen Brechungsindex n der Unterlage um den Faktor n vergrößert. Daher ist diese Dispersionskurve Sekante der Oberflächenplasmon-Dispersionskurve. Für eine Quantenenergie unterhalb der des Schnittpunktes der beiden Kurven existiert daher stets ein Lichteinfallswinkel, unter dem die zur Oberfläche parallele Komponente des Licht- k -Vektors gleich dem k -Vektor der Oberflächenplasmaschwingung ist: $k_{\parallel} = n \cdot (\omega/c) \cdot \sin(\theta)$.

Bei hinreichend dünner Schicht ist unter diesem Einfallswinkel des Lichtes auf die Glas-Metall-Grenzfläche eine Ankoppelung an das nichtstrahlende Oberflächenplasmon der Metall-Vakuum-Grenzfläche möglich, die beim Durchstimmen des Winkels zu einer Resonanzanregung der Oberflächenplasmaschwingung führt (17).

Abb. III.3. zeigt das Ergebnis einer Photoemissionsmessung an diesem System. Der Lichteinfallswinkel auf eine ca. $400 \text{ \AA}$ dicke Al-Schicht ist als Abszisse aufgetragen. Die Ordinate gibt die gemessene Photoausbeute wieder. Das Licht des Farbstofflasers hatte in diesem Experiment eine Photonenenergie von $2,6 \text{ eV}$ und lag damit weit unter der Schwellenenergie der Photoemission. Bei einem Einfallswinkel von 44° auf die Metalloberfläche tritt ein starkes Maximum in der Photoausbeute auf (19). Es ist dies der Resonanzwinkel des nichtstrahlenden Oberflächenplasmons der Quantenenergie $2,6 \text{ eV}$. Ein zweites, schwächeres Maximum tritt beim Lichteinfallswinkel von $47,8^\circ$ auf. Dieser Winkel fällt mit der Resonanz des Oberflächenplasmons der doppelten Frequenz des eingestrahlteten Lichtes zusammen.



Photoelektrische Ausbeute im ATR-Experiment als Funktion der Laserintensität.

Die Dispersionskurve des Oberflächenplasmons ist gekrümmt, daher tritt die Resonanz des Plasmons der doppelten Frequenz nicht mit dem doppelten k -Übertrag auf, der für die Anregung des Plasmons der einfachen Frequenz notwendig ist. Wäre dies der Fall, würden die Resonanzwinkel zusammenfallen, die beiden Vorgänge wären nicht zu unterscheiden. Die Anregung in dem Maximum bei $47,8^\circ$ geschieht durch Licht der doppelten Erregerfrequenz, d.h. Licht der Quantenenergie 5,2 eV, das durch einen nichtlinearen Prozeß in einem der optischen Teile der Anordnung, oder an der Metallgrenzfläche, erzeugt worden ist. Die Anregung der Photoelektronen erfolgt in diesem Fall durch einen Einphotonenprozeß, wie bei jeder UV-Anregung.

Im Gegensatz zu dem Maximum der Photoemission bei $47,8^\circ$ wird in dem höheren der beiden Ausbeutemaxima bei 44° durch das Licht der Photonenenergie 2,6 eV eine Oberflächenplasmaschwingung zur selben Quantenenergie angeregt. Die aufeinander folgende Anregung eines Elektrons durch zwei Oberflächenplasmonen führt zur Emission eines Photoelektrons, wobei die doppelte Quantenenergie dem Elektron übertragen wird. Damit dieser Prozeß mit hinreichender Wahrscheinlichkeit auftritt, ist die starke Einkoppelung der Strahlung in der Resonanzstellung notwendig. Die Photoausbeute dieses nichtlinearen Effektes hat daher ein Maximum in der Resonanzstellung.

Mit der Resonanzeinkoppelung der Laserleistung ist gleichzeitig eine starke Erwärmung der Schicht verbunden, so daß die Erhöhung der Photoausbeute auch indirekt, als Folge der Temperaturerhöhung thermisch verursacht werden könnte. Das Verhalten der Photoausbeute als Funktion der Lichtintensität und der Photonenenergie, ebenso wie die Energieverteilungskurven der Photoelektronen, zeigen deutlich, daß dieser Effekt als Ursache ausgeschlossen werden kann.

Abb. III.4. zeigt den Verlauf der Ausbeute der Photoemission in der

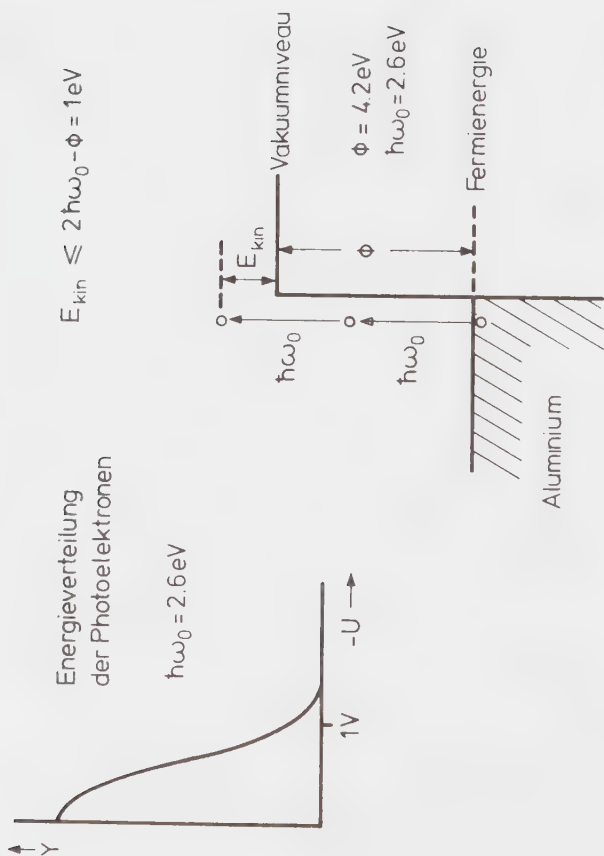


Abb III 5

Schematische Darstellung der Verhältnisse bei der Zweiphotonen-Photoemission

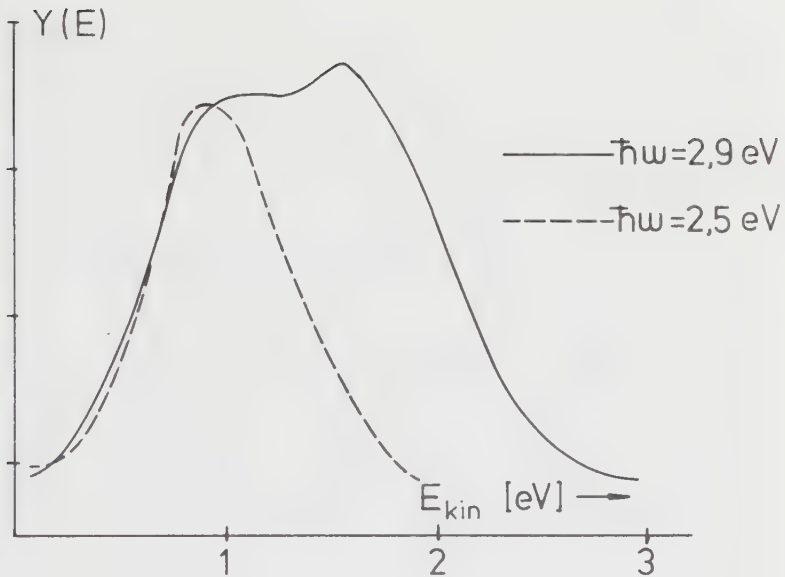


Abb.III.6.

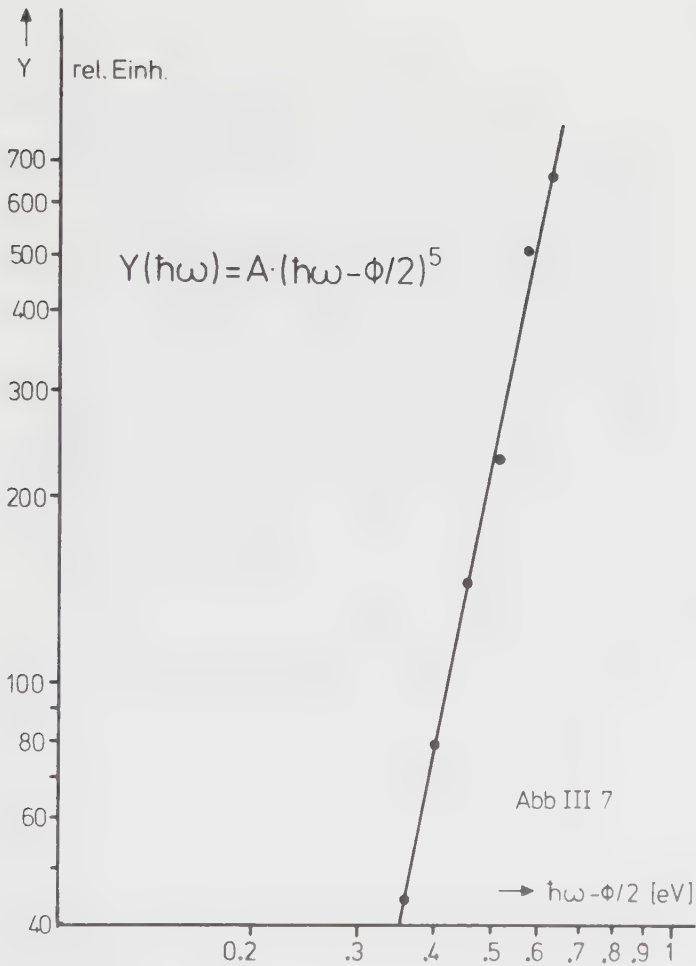
Energieverteilungskurven der Photoelektronen im ATR-Experiment. Der Lichteinfallswinkel auf die Al-Schicht entspricht der Resonanz des Oberflächenplasmons der eingestrahlten Photonenenergie.

Resonanzstellung bei 44° Einfallswinkel des Lichtes, als Funktion der Laserleistung. Die Abbildung zeigt in doppelt logarithmischem Maßstab einen Verlauf der Meßpunkte, der durch eine Gerade der Steigung 2 sehr gut wiedergegeben wird. Dies bedeutet, daß die Photoausbeute quadratisch von der eingestrahnten Lichtleistung abhängt. Im Unterschied dazu sollte thermische Emission mit weit höheren Potenzen von der eingestrahnten Leistung abhängen, wie dies von Bechtel et al. (20) gezeigt wurde.

Abb.III.5. zeigt eine Energieverteilungskurve der Photoemission in der Resonanzstellung bei 44° . Bei der Anregungsenergie der Elektronen in einem Zweiphotonen-Prozeß von $2 \cdot \hbar \omega$ ist zu erwarten, daß die Energie der schnellsten Photoelektronen gerade $2 \cdot \hbar \omega - \phi$ beträgt, wobei ϕ die Austrittsarbeit des Metalles (4,2 eV) angibt. Diese Energiebreite Δ ist im Rahmen der Meßgenauigkeit im Einklang mit den Ergebnissen. Emission, deren Ursprung thermischer Natur ist, sollte Energieverteilungskurven zeigen, in denen sich die exponentielle Form der Boltzmann-Verteilung widerspiegelt. Darüberhinaus sollte der hochenergetische Teil der Energieverteilungskurve nicht, wie das in Abb.III.6. der Fall ist, mit wachsender Anregungsenergie zu höheren Elektronenenergien verschoben werden, sondern nur von der eingestrahnten Lichtleistung abhängen.

Abb.III.7. schließlich zeigt das Verhalten der Zweiphotonen-Ausbeute als Funktion der Photonenenergie des Laserlichtes: Wie für den Anregungsvorgang zu erwarten, tritt der Einsatz der Photoemission bei der Hälfte der Austrittsarbeit der Probe auf.

Die Ergebnisse an Al-Aufdampfschichten zeigen somit klar die Möglichkeit, mit der verwendeten Anordnung reine Zweiphotonen-Photoemission an Metallproben anzuregen und nachzuweisen. Voraussetzung ist bei der verwendeten Lichtquelle und der Nachweisempfindlichkeit



Zweiphotonen-Photoelektronen Ausbeute als
Funktion der Photonenenergie; die Austrittsarbeit ϕ
beträgt 4,2 eV.

der Elektronik eine ausreichend starke Einkoppelung der Lichtleistung in die Probe, wie sie bei den Al-Experimenten nur in der Resonanz des Oberflächenplasmons erreicht werden konnte. Für die weiteren Experimente, die an Metalleinkristallen durchgeführt werden sollten, war daher ein Metall zu wählen, das, im Sinne einer effektiven Einkoppelung der Laserleistung, möglichst geringe Reflektivität und hohe Zustandsdichte in der Umgebung der Fermienergie aufweist. Dabei kommt die Forderung hoher Zustandsdichte an der Fermienergie einer guten Nachweisbarkeit des Effektes insofern entgegen, als in diesem Falle ein großer Teil der angeregten Elektronen möglichst hohe Energie über dem Vakuumniveau aufweist. Bei der beschränkten Photonenenergie, die in unseren Experimenten verfügbar ist, ist es wichtig, möglichst viele Elektronen möglichst weit über das Vakuumniveau anzuregen, um bei den relativ hohen Austrittsarbeiten, die typischerweise um 5 eV liegen, noch nachweisbare Photoausbeuten zu erzielen.

Empfindlichkeit

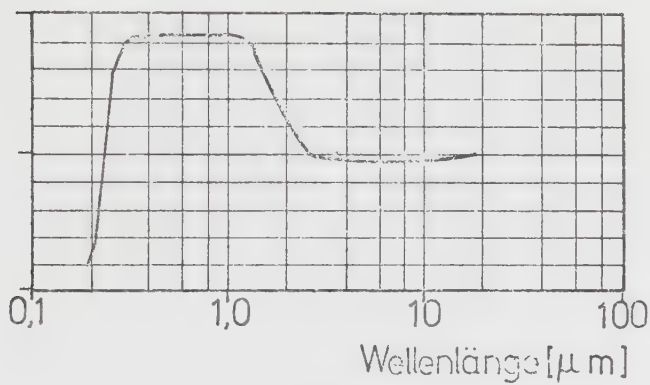


Abb. IV.1.

Spektrale Empfindlichkeit des Thermosäulchens
nach den Angaben des Herstellers

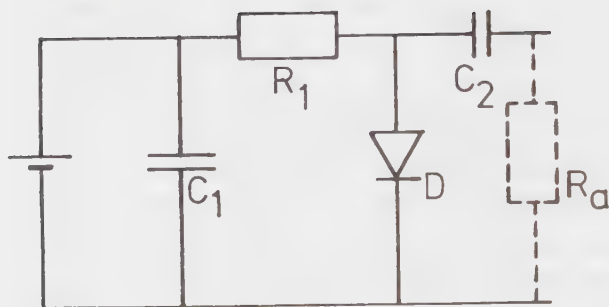


Abb. IV. 2.

Schaltung der Photodiode zur Auflösung des zeitlichen Verlaufes des Laserimpulses mit einer Zeitauflösung von ca. 1 nsec.

Das durch R_1 und C_1 gebildete RC-Glied dient zur aperiodischen Dämpfung von Schwingungen des Systems. Der Auskoppelkondensator C_2 ist so dimensioniert, daß er zusammen mit dem Wellenwiderstand der Oszillographenzuleitung von 50Ω (R_a) ein Differenzierglied mit einer Zeitkonstante im Bereich von 10 nsec bildet. Dadurch werden Störungen des Impulsverlaufes durch die langsame Abfallzeit der Photodiode D unterdrückt.

IV. Experimente an Ni-Einkristallen

IV.1 Intensität des Laserlichtes auf der Probe

Zur Bestimmung der Ausbeute des Zweiphotonen- Effektes und zur Abschätzung der Temperaturverhältnisse in der Probe während des Lichtblitzes ist die Angabe der Lichtintensität notwendig. Die Bestimmung der Intensität ist aus verschiedenen Gründen problematisch. Die Messung der Energie eines Laserimpulses ist der direkten Messung zugänglich: Zu diesem Zweck stand ein Thermoelement der Firma sensors inc., vom Typ C1 mit KBr- Fenster, zur Verfügung. Mit Hilfe dieses Thermoelementes ist eine wellenlängenunabhängige Messung im Bereich unserer Photonenenergien möglich. Die von der Herstellerfirma angegebene Eichkurve ist in Abb. IV.1 wiedergegeben. Die Thermospannung wurde mit Hilfe eines hochohmigen Schwingkondensator- Voltmeters der Firma Keithley gemessen. Korrekturfaktoren, die den gepulsten Betrieb des Thermoelementes berücksichtigen, sind in (13) diskutiert worden. Die Meßunsicherheit dieses Verfahrens beträgt etwa 30% und wird nicht zuletzt durch die Schwankungen der thermischen Strahlung der Umgebung des Thermoelementes mitbestimmt.

Um aus der Energie eines Laserimpulses die Intensität auf der Probe zu erhalten, ist eine genaue Kenntnis der örtlichen Verteilung der Intensität ebenso notwendig, wie die Kenntnis des zeitlichen Verlaufes des Impulses.

Der zeitliche Verlauf des Laserimpulses kann im Rahmen der Zeitauflösung eines schnellen Speicheroszillographen der Firma Tektronix, Modell 7834, angegeben werden. Zur Messung der Zeitauflösung wurde eine Schaltung mit einer Halbleiterdiode entwickelt, die geeignet ist in Verbindung mit dem Oszillographen Impulse mit einer Anstiegszeit von weniger als 1,4 nsec aufzulösen. Der Aufbau der Schaltung wird in (13) näher beschrieben. (Abb. IV.2.)

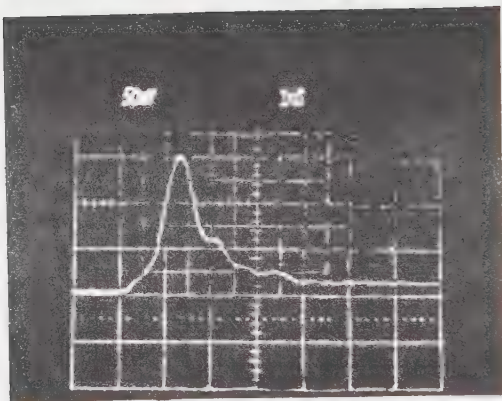


Abb. IV. 3.

Zeitverlauf des Farbstofflaserimpulses

Zeitachse: 1nsec entspricht einer kleinen Teilung

Der typische Verlauf der Intensität in einem Laserimpuls ist in Abb. IV. 3. wiedergegeben. Das Verhältnis der Höhe des Hauptmaximums zu den nachfolgenden hängt von dem verwendeten Farbstoff und von den Eigenschaften des Laserresonators ab. Es sollte daher für jede Laserjustierung und Wellenlänge neu bestimmt werden. Wir werden für die folgende Abschätzung die Verhältnisse in Abb. IV. 3. zugrunde legen. Die Energie in einem Laserimpuls wurde mit Hilfe des Thermoelementes gemessen und betrug bei abgestimmtem Betrieb des Lasers mit Polarisationsfilter im Resonator maximal $2,5 \cdot 10^{-5}$ Wsec. In Abb. IV. 3. können wir das Hauptmaximum durch einen Rechteckimpuls von 10^{-9} sec Dauer und ca. 10^{-5} Wsec Impulsenergie annähern. Da der Zweiphotonen-Photoeffekt quadratisch von der Laserleistung abhängt, wird die Emission fast ausschließlich durch diesen höchsten Impuls ausgelöst. Gleichzeitig steigt die Probentemperatur vom Beginn des Lichtblitzes an und erreicht ihren Maximalwert am Ende dieses höchsten Impulses.

Die örtliche Verteilung der Lichtintensität auf der Probe kann indirekt aus den Eigenschaften des Laserstrahls und den Daten des fokussierenden Objektivs bestimmt werden; Ist die Größe der verstärkenden Zone im Laser bekannt, kann aus dem Abbildungsverhältnis des Objektivs die Ausdehnung der beleuchteten Fläche auf der Probe bestimmt werden. Die Ausdehnung der verstärkenden Zone im Farbstoff wird aus den Interferenzstrukturen des beugungsbegrenzten Strahles bestimmt:

Die Lichtverstärkung in der lokal begrenzten Inversionszone des Farbstoffes führt zur Ausbildung von Beugungsstrukturen im Laserstrahl, die den Strukturen vergleichbar sind, die bei der Beugung an einer rechteckigen Blende entstehen. Die Intensitätsverteilung auf der horizontalen und vertikalen Achse des Beugungsbildes des Strahles wird analog zur Beugung an einem vertikalen bzw. horizontalen Spalt ausgewertet. Wir erhalten damit für die effektive Breite der Inversionszone $5 \cdot 10^{-4}$ m und für die Höhe $4 \cdot 10^{-4}$ m. Das Abbildungsverhältnis des

Objektivs wird aus seiner Brennweite und der Entfernung zur Probe bestimmt und beträgt etwa 3 : 1. Die leuchtende Fläche im Resonator wird also auf die Probe um 1/9 verkleinert abgebildet.

Aus diesen Größen soll im folgenden Abschnitt versucht werden, ein Bild der Temperaturverhältnisse auf der Probe zu gewinnen. Gleichzeitig ergibt sich die Möglichkeit, die absolute Ausbeute des Zweiphotonen-Photoeffektes anzugeben. Wegen der Unsicherheiten in der Bestimmung der Größe der beleuchteten Fläche und des zeitlichen Verlaufes des Laserimpulses können diese Angaben jedoch nur als Abschätzung betrachtet werden.

Folgende Tabelle gibt eine Zusammenstellung der oben bestimmten Größen:

a) Laserimpuls:

Gesamtenergie	$\leq 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ Wsec}$
Energie im Hauptimpuls	$\leq 1 \cdot 10^{-5} \text{ Wsec}$
Dauer des Hauptimpulses	$1 \cdot 10^{-9} \text{ sec}$

b) effektive Größe der Inversionszone

$$\sim (5 \times 4) \cdot 10^{-8} \text{ m}^2$$

Abbildungsmaßstab 3 : 1
(linear)

c) beleuchtete Probenfläche $\sim 2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2$

d) daraus ergibt sich für die Intensität auf der Probe I

$$\sim 5 \cdot 10^{11} \text{ W/m}^2$$

IV.2. Oberflächentemperatur und Ausbeute

In der Literatur über nichtlineare Photoemission, von der der Zweiphotonen-Photoeffekt einen Spezialfall darstellt, wird häufig das Problem thermisch induzierter Emission diskutiert (20).

Thermische Emission ist stets dann zu erwarten, wenn die Proben-temperatur Werte erreicht, für die aus der Richardson-Gleichung ein Elektronenstrom berechnet wird, der über der Nachweisgrenze der Anordnung liegt. Die Nachweisgrenze unserer Elektronik liegt bei ca. 10^{-17} Asec pro Impuls. Sparks (21) gibt eine Gleichung an, mit deren Hilfe der Temperaturverlauf während des Laserimpulses in der Probe berechnet werden kann. Grundlage für diese Berechnung ist ein lineares eindimensionales Diffusionsmodell, in dem die Ausdehnung der Wärmequelle in der Oberflächenschicht (Eindringtiefe des Lichtes) gegen die Diffusionslänge der Wärme während des Impulses vernachlässigt wird. Die Diffusionslänge d ergibt sich zu $(K \cdot t / C)^{1/2}$, wobei K die Wärmeleitfähigkeit der Probe, t die Zeit, C die spezifische Wärme der Probe angibt. Mit der Dauer des Hauptimpulses von 10^{-9} sec und den charakteristischen Größen für Ni: (22)

$$K = 9 \cdot 10^1 \text{ W/mK}$$

$$C = 3,6 \cdot 10^6 \text{ Wsec/m}^3\text{K}$$

erhalten wir für d einen Wert von $1,6 \cdot 10^{-7}$ m.

Das eindimensionale Modell ist unter der Bedingung $D \gg d$ anwendbar:

Die Ausdehnung der beleuchteten Zone D beträgt ca. 10^{-4} m. Die Eindringtiefe des Lichtes in das Metall kann aus den optischen Konstanten berechnet werden. Sie ergibt sich zu

$$\delta = (2\omega / c \cdot (\text{Im}(\sqrt{\epsilon}))^{-1}.$$

Für die Photonenenergie 3 eV mit $\epsilon_1 = -3$ und $\epsilon_2 = 5$ (23) für Ni ergibt sich daraus ein Wert von $\delta = 1,6 \cdot 10^{-8}$ m.

Der Vergleich der Größen:

$$D = 10^{-4} \text{ m} \gg d = 1,6 \cdot 10^{-7} \text{ m} \gg \xi = 1,6 \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

zeigt, daß die Voraussetzung für die Anwendung des eindimensionalen Modells, Durchmesser D der beleuchteten Zone groß gegen d , sehr gut erfüllt ist. Die Annahme einer flächenhaften Wärmequelle an der Probenoberfläche ist mit d/ξ etwa 10 nur annähernd erfüllt. Aus dem Modell ergibt sich für die Temperatur am Ende des als Rechteckfunktion angenäherten Laserimpulses:

$$T = T_0 + 2 \cdot I \cdot A \cdot (t / C \cdot K)^{1/2},$$

wobei T_0 die Temperatur der Probe vor dem Laserblitz angibt, I die Lichtintensität, A die Absorption der Probe und t die Dauer des Impulses. Mit den Werten:

$I = 5 \cdot 10^{11} \text{ W/m}^2$, $A = 0,5$ (senkrechter Lichteinfall), $t = 10^{-9} \text{ sec}$, ergibt sich ein Temperaturanstieg im Laserimpuls von 876 K bzw.

eine Endtemperatur der Probe von 1170 K wenn die Probe auf Zimmertemperatur gehalten wird. Unter Berücksichtigung der Unsicherheiten in der Bestimmung der Lichtintensität und der möglichen Fehler des Modells durch die Annahme verschwindender Eindringtiefe des Lichtes, schließen wir aus diesem Wert, daß ein Temperaturanstieg der Probe um einige hundert Grad zu erwarten ist. Eine Obergrenze für den Temperaturanstieg ist experimentell durch das Erreichen der Schmelztemperatur der Probe gegeben. Wird die Schmelztemperatur erreicht, was in günstigen Fällen an Al-Schichten in der Resonanz des Oberflächenplasmons erreichbar war, dann treten gleichzeitig mit der Zerstörung der Probe starke Emissionen positiver und negativer Teilchen auf. Die registrierten Ströme übertreffen in diesem Fall bei weitem die Werte, die an der Zweiphotonen-Photoemission gemessen werden und unterscheiden sich durch ihr Verhalten bei Veränderung der Laserintensität von dieser. Während die Ausbeute der Zweiphotonen-Photoemission sowohl an Al-, als auch an Ni-Proben quadra-

tisch von der Lichtintensität abhängt, folgt die Emission in diesen Prozessen wesentlich höheren Potenzen.

Die Beobachtung der quadratischen Intensitätsabhängigkeit zeigt somit, daß die Probentemperatur bei den Experimenten an Ni stets unter der Schmelztemperatur von $1,7 \cdot 10^3$ K lag. Der Einfluß thermisch ausgelöster Emission, die nicht mit einer Zerstörung der Probe verbunden ist, kann abgeschätzt werden, wenn man die Schmelztemperatur der Probe in die Richardson-Gleichung einsetzt:

$$i = a \cdot T^2 \cdot \exp(-B/T)$$

Die Stromdichte i ergibt sich aus dieser Gleichung mit den Konstanten

$$a = 6 \cdot 10^5 \text{ A/m}^2 \text{ K}^2, \quad B = 6 \cdot 10^4 \text{ K}.$$

Setzen wir die Größe der beleuchteten Fläche mit $2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2$ und die Temperatur T mit $1,7 \cdot 10^3$ K an, so erhalten wir eine obere Grenze für die thermisch ausgelöste Elektronenemission innerhalb von 10^{-9} sec : Die emittierte Ladungsmenge ist sicherlich kleiner als 10^{-19} Asec . Bei einer Nachweisgrenze der Apparatur von 10^{-17} Asec sind die Messungen an den Ni-Oberflächen daher nicht durch thermische Emission gestört.

Bechtel et al.(20) berechnen mit Hilfe der Richardson-Gleichung die Intensitätsabhängigkeit der thermischen Emission. Sie finden für rein thermische Emission einen Exponenten von ca. 36. Thermische Emission, unterstützt durch eine Einphotonen-Anregung, sollte nach ihren Ergebnissen mit dem Exponenten 16 von der Intensität abhängen. Auch in diesem Fall zeigt der beobachtete Exponent 2, daß der Effekt von einer ungestörten Zweiphotonen-Photoemission stammt.

Die Messung der Zweiphotonen-Photoemission kann Auskunft über die Lage von unbesetzten Zuständen zwischen Fermi- und Vakuumniveau

liefern. Neben der Untersuchung von reinen Metallen ist die Messung unbesetzter Zustände an Metall-Adsorbatsystemen für das Verständnis der Vorgänge bei der Chemisorption interessant.

Um Messungen an Oberflächen, die mit einem Adsorbat bedeckt sind, durchführen zu können, ist darauf zu achten, daß die Oberflächentemperatur keine Desorption oder chemische Veränderung des Adsorbates bewirkt. Im Falle des CO als Adsorbat auf Ni-Unterlage genügt eine Temperatur von ca. 500 K, um in Desorptionsexperimenten das Desorptionsmaximum zu erreichen. In diesem Falle ist selbst bei Berücksichtigung der kurzen Aufheizdauer im Laserimpuls eine Temperatur um 1200 K zu hoch, um Adsorptionsexperimente durchzuführen.

Die Forderung geringer Temperaturbelastung der Probe steht bei vorgegebener Leistung des Lasers im Gegensatz zur Forderung hoher Leistungsdichte für die Anregung des Zweiphotonen-Photoeffektes. Die unterste Grenze der Leistungsdichte an der Probe ist durch die Nachweisempfindlichkeit der Anordnung bestimmt. Daher kann eine Senkung der Oberflächentemperatur entweder durch Vergrößerung der beleuchteten Fläche und gleichzeitige (unterproportionale) Erhöhung der Laserleistung erreicht werden, oder durch Senkung der Nachweisgrenze, abgesehen von dem Fall, in dem bereits eine Senkung der Anfangstemperatur ausreicht.

Die Empfindlichkeit der Anordnung für Photoelektronen, die über Zwischenzustände in das Vakuum angeregt worden sind, kann durch apparative Maßnahmen am Nachweissystem oder durch Erhöhung der Photonenenergie gesteigert werden. Dabei führt eine Steigerung der Empfindlichkeit um einen Faktor a wegen der quadratischen Abhängigkeit des Photoeffektes von der Intensität und der linearen der Temper-

tur zu einer Senkung des kleinsten Temperaturanstiegs um einen Faktor $a^{1/2}$.

Für die Anregung des Zweiphotonen-Effektes sind folgende Parameter von Bedeutung:

- die beleuchtete Fläche F ,
- die Intensität I ,
- die Impulsdauer t ,
- die Absorption A der Probe und
- der Ausbeutefaktor der Photoemission, den wir im

folgenden mit f / f_0 als Relativwert angeben.

f_0 gibt den Wert des Ausbeutefaktors der Ni (011)-Oberfläche bei 3 eV Photonenenergie an. Für die gesamte, in einem Laserimpuls ausgelöste Ladungsmenge, erhalten wir:

$$Q = A^2 \cdot I^2 \cdot t \cdot F \cdot (f/f_0) \cdot \alpha, \text{ mit } \alpha = 10^{-21} \text{ Am}^2/\text{W}^2$$

Der Faktor $10^{-21} \text{ Am}^2/\text{W}^2$ ist aus der gemessenen Ausbeute einer sauberen Ni-Oberfläche abgeschätzt worden.

Für den maximalen Temperaturanstieg setzen wir (siehe oben):

$$\Delta T = A \cdot I \cdot t^{1/2} \cdot \beta, \text{ mit } \beta = 6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2\text{K/Wsec}^{1/2}$$

Von Interesse ist nun die typischerweise mit der Auslösung einer bestimmten Ladungsmenge verbundene Temperaturerhöhung der Oberfläche. Drückt man Q als Funktion von ΔT aus, erhält man den gewünschten Zusammenhang zu:

$$Q(\Delta T) = T^2 \cdot F \cdot f/f_0 \cdot \gamma, \text{ mit } \gamma = 3 \cdot 10^{-13} \text{ Asec/K}^2\text{cm}^2$$

Soll in zwei verschiedenen Experimenten die gleiche Ladungsmenge ausgelöst werden, wobei in dem einen die beleuchtete Fläche um einen Faktor a erhöht ist, kann in diesem Fall die Temperatur um einen Faktor $a^{1/2}$ gesenkt werden. Dies wird erreicht, wenn die Intensität des Laserlichtes bei sonst gleichen Verhältnissen um einen Faktor

$a^{1/2}$ gesenkt wird, was bei gleichzeitiger Vergrößerung der Fläche um den Faktor a nur möglich ist, wenn gleichzeitig die Leistung des Lasers um den Faktor $a^{1/2}$ gesteigert wird.

Wenden wir diese Gleichungen auf das Beispiel CO auf Ni an, so erhalten wir, ausgehend von Zimmertemperatur, folgende Verhältnisse: Die maximal zulässige Oberflächentemperatur setzen wir zu 500 K an, die Temperatur, bei der Desorption beobachtet wird. Damit darf der maximale Temperaturanstieg in unserem Experiment nur 200 K betragen. Dies ist zu erreichen, wenn die beleuchtete Fläche um einen Faktor 2,5 aufgeweitet wird. Die unter diesen Verhältnissen in einem Lichtblitz ausgelöste Ladungsmenge beträgt dann $4 \cdot 10^{-16}$ Asec. Eine Senkung der Anfangstemperatur der Probe um 200 K auf 100 K würde ohne Aufweitung der beleuchteten Fläche zur selben Endtemperatur führen und eine Photoemission von 10^{-15} Asec verursachen. Die Nachweisgrenze der Anordnung liegt bei ca. 10^{-17} Asec und läßt selbst ohne Senkung der Anfangstemperatur eine Messung an der Adsorbatschicht zu, wenn der Strahl aufgeweitet wird.

Es ist allerdings zu erwarten, daß die Ausbeutefaktoren für die Emission aus den Adsorbatzuständen wesentlich kleiner sind, als die in der Rechnung verwendeten Faktoren für die Unterlage. In diesem Fall sinkt die zu erwartende Photoemission aus dem Adsorbat schnell unter die Nachweisgrenze. Hier kann bei der verwendeten Lichtquelle nur eine Erhöhung des Ausbeutefaktors f/f_0 durch Erhöhung der Photonenenergie die Meßbedingungen verbessern. Der Faktor f/f_0 steigt bei Metallen typischerweise mit der zweiten Potenz des Abstandes der Anregungsenergie - in unserem Fall der doppelten Photonenenergie - von der Austrittsarbeit. Einer Steigerung der Anregungsenergie ist in unseren Experimenten bei 7,2 eV durch die Photonenenergie des Pumplichtes eine natürliche Grenze gesetzt.

Diese Grenze wird jedoch nicht erreicht, weil das Licht des Pump-lasers nicht hinreichend gut fokussierbar ist, um damit direkt einen Zweiphotonen-Photoeffekt anregen zu können, der Wirkungsgrad der Laserfarbstoffe aber mit Annäherung an diese Grenze abnimmt, und somit ein effektiver Betrieb des Farbstofflasers nur bis ca. 3,3 eV möglich ist. Eine wesentliche Verbesserung der Bedingungen zur Untersuchung von Adsorbaten wäre nur mit Hilfe einer Laseranordnung möglich, die entweder wesentlich mehr Leistung, oder höhere Photonen-energie liefert. Beide Forderungen sind in den heute verfügbaren Excimer-lasern verwirklicht.

IV.3. Das UHV-System, Präparation der Proben

Für die Messungen an Ni-Einkristallen wurde eine UHV-Apparatur verwendet, in der ein LEED-Auger-System und eine Ionenkanone zur Kristallreinigung eingebaut waren. Das UHV-System ist in der Diplomarbeit von D. Rieger (24) näher beschrieben.

Das Licht des Lasers tritt durch ein optisches Fenster in die Apparatur ein. Die Probe ist um eine Achse senkrecht zur Lichteinfallrichtung drehbar angeordnet. Auf diese Weise kann der Einfallswinkel des Lichtes verändert werden. Drehung der Probe um ihre Normale ist in der verwendeten Anordnung nicht möglich. Die Probe ist an 4 Wolframdrähten gehalten, die zur Heizung der Probe über elektrische Durchführungen mit einem Niederspannungsnetzgerät verbunden werden. Durch die elektrische Heizung der Probe konnten Temperaturen bis 1000°C erreicht werden.

Das LEED-Auger-System wurde zur Kontrolle der Orientierung der Kristalle und der Oberflächenreinheit und -struktur verwendet. Die Nachweisgrenze der verwendeten Auger-Einrichtung lag bei ca. 2% eine Monolage Schwefel und ca. 10% einer Monolage Kohlenstoff (24).

Die Kristallreinigung und die Messungen wurden in der UHV-Apparatur mit einem Basisdruck im unteren 10^{-10} Torr-Bereich vorgenommen. Als Pumpen standen eine 120 l/sec Ionengetter-Pumpe und eine 240 l/sec Turbopumpe zur Verfügung. Zur Kristallreinigung wurde mit Hilfe eines Gaseinlaßsystems Argon in die Apparatur eingelassen, und der Kristall mit Hilfe der Ionenkanone mit Argonionen beschossen. Während dieses Vorganges wurden die Kristalle über die Kristallheizung auf Temperaturen um 500°C gehalten. Der Ionenbeschuß wurde nach etwa 4 Stunden unterbrochen und der Kristall ca. 1 Stunde auf 1000°C ge-

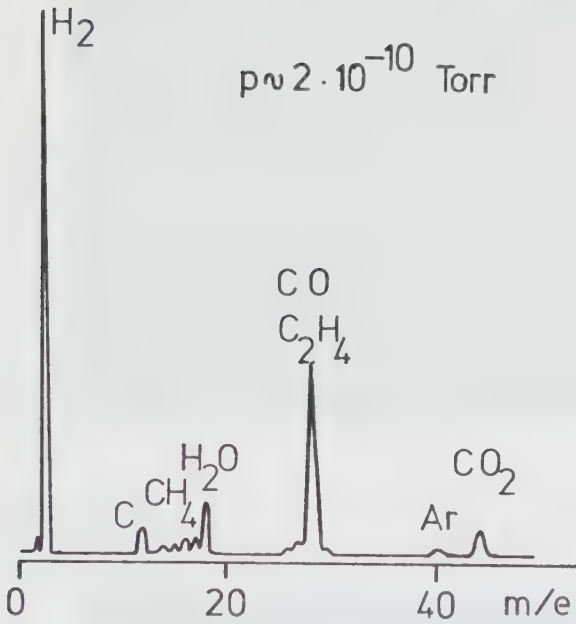


Abb. IV.4.

Typisches Restgasspektrum der ausgeheizten
UHV-Apparatur.



Abb.IV.5.

Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der Ni (011)-Fläche.

Vergrößerung : der weiße Balken am unteren Bildrand entspricht 10μ



Abb.IV.6.

Ausschnittsvergrößerung von Abb.IV.5.

Balkenlänge entspricht 1μ

glüht. Auf diese Weise wurden eingelagerte Argonatome entfernt und Zerstörungen der Oberfläche, die durch den Argonbeschuß entstanden waren, ausgeheilt. Die Reinigung neu eingebauter Kristalle wurde nach etwa 10 derartigen Reinigungszyklen beendet. Die Oberfläche der Kristalle war dann frei von den Verunreinigungen, die auf Kristallen direkt nach dem Einbau unvermeidlich sind.

In diesem Zustand sind die Ni (011)-Kristalle für die Zweiphotonen-Experimente hinreichend sauber, wenn sie vor der Messung ca. eine Stunde durch Ionenbeschuß gereinigt und ca. eine Stunde geglüht worden sind. Verunreinigungen, die durch Adsorption von Restgas der Apparatur, Abb.IV.4. zeigt ein Massenspektrum des Restgases, entstanden sind, werden auf diese Weise entfernt.

Die Präparation der Ni (111)-Kristalle bereitete größere Schwierigkeiten: Nach der üblichen Reinigungsbehandlung durch Ionenbeschuß ergaben die photoelektrischen Ausbeutemessungen als Funktion des Lichteinfallswinkels zunächst nicht reproduzierbare Ergebnisse. Längere Glühbehandlungen der Probe und ein Elektropoliturvorgang mit anschließender Reinigung im Vakuum nach der oben beschriebenen Methode führten schließlich zu den Ergebnissen, die unten besprochen werden.

Die Abb.IV.5. bis IV.9. geben Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen wieder, die von der Firma Kontron von der Ni (011)-Oberfläche und der Ni (111)-Oberfläche angefertigt wurden. Die Aufnahmen wurden nach Abschluß der Experimente an den Kristallen gemacht und geben die Oberflächenbeschaffenheit der Proben in den Experimenten wieder.

Die Abb.IV.5. bis IV.7. geben die (011)-Fläche wieder. Sie ist von langen Furchen durchzogen, die durch den Elektropoliturvorgang ent-



Abb. IV.7.

Detailvergrößerung der Abb. IV.5.

Vergrößerung: Balken entspricht 1 μ



Abb. IV.8.

Detailaufnahme einer sonst ebenen Ni (111)-Fläche.

Vergrößerung: Balken entspricht 10 μ



Abb.IV.9.

Ausschnitt aus Abb.IV.8.

Vergrößerung: Balken entspricht 1μ

standen sind. Neben diesen Strukturen finden sich bei stärkerer Vergrößerung der Oberfläche tiefe halbkugelartige Krater (Abb.IV.6.), die ohne begleitende Strukturen in der Oberfläche auftreten, und vereinzelte längliche Rinnen, deren Böden zwei parallele scharfe Kanten zeigen. Der Durchmesser der größten Krater beträgt etwa 10^{-5} m, die Breite der Rinnen etwa 10^{-7} m, ihre Länge etwa $3 \cdot 10^{-6}$ m. Die Verteilung dieser Strukturen über die Oberfläche scheint etwa gleichmäßig zu sein. Betrachtet man den Bereich dieser Strukturen als gestörte Oberfläche, so kann man davon ausgehen, daß ca. 90% der Oberfläche, die an einem Photoemissionsvorgang teilnimmt, ungestört ist.

Die Strukturen der (111)-Ebene sind weniger ausgeprägt, als die der (011)-Ebene. Vereinzelt treten Verunreinigungen auf, die offensichtlich bereits vor dem Elektropoliturvorgang im Material vorhanden gewesen sein müssen und durch die Politur freigelegt wurden. (Abb.IV.9.) Die Oberfläche ist mit Ausnahme flacher Mulden, die keine scharfen Strukturen zeigen, im Rahmen des Auflösungsvermögens ungestört.

IV.4. Ergebnisse an Ni (011)-Oberflächen

Die Kristalle sind, wie oben erwähnt, nicht um die Oberflächennormale drehbar. Abb.IV.10. zeigt ein LEED-Bild des (011)-Kristalls. Die Drehachse, um die der Kristall zur Veränderung des Lichteinfallswinkels gedreht werden kann, ist in Abb.IV.10. eingezeichnet. Sie schließt mit den beiden senkrecht aufeinander stehenden ausgezeichneten Richtungen der (011)-Oberfläche, in Abb.IV.10. mit a_1 und a_2 bezeichnet, jeweils einen Winkel von etwa 45° ein.

Abb.IV.11. zeigt die Photoausbeute im Zweiphotonen-Experiment als

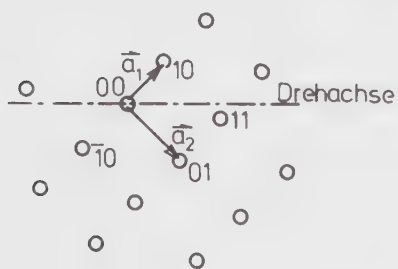
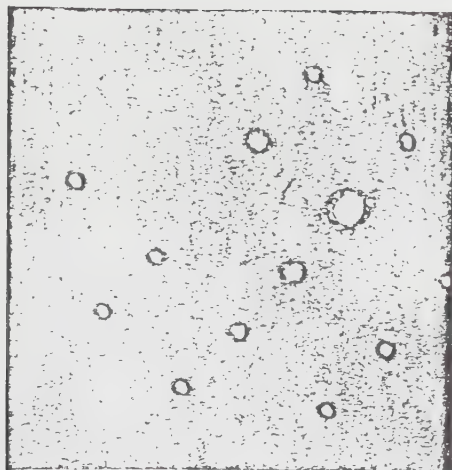


Abb. IV.10.

LEED-Bild der Ni (011)-Oberfläche

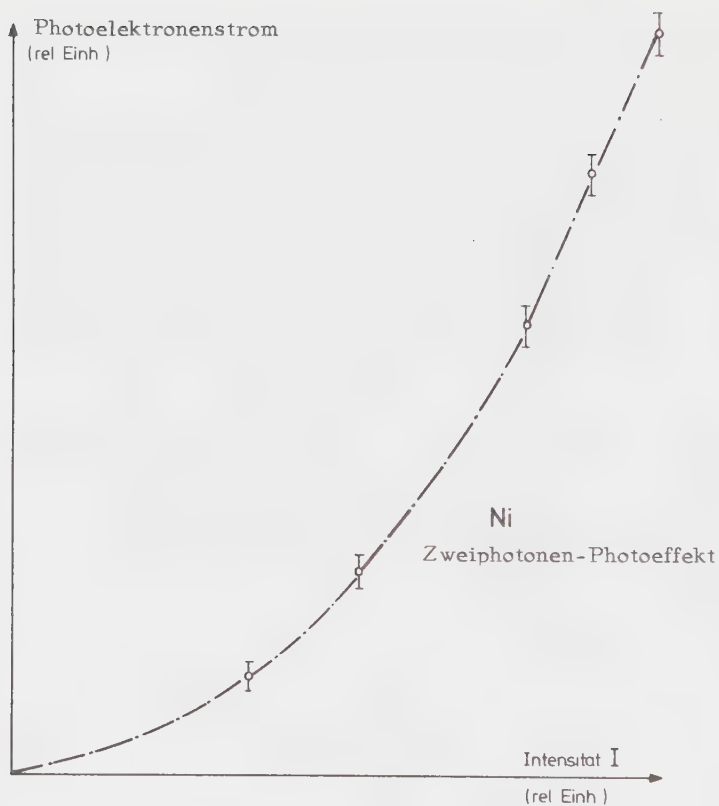


Abb. IV.11.

Quadratische Intensitätsabhängigkeit
der Zweiphotonen-Photoelektronen-
Emission einer Ni (011)-Oberfläche

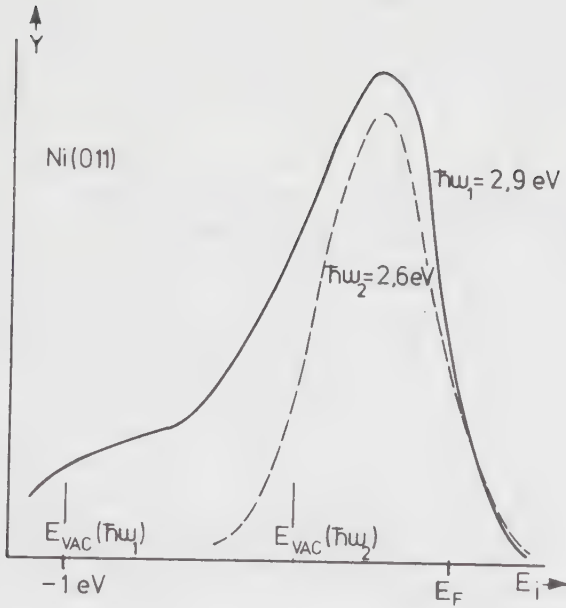


Abb. IV.12.

Energieverteilungskurven der Zweiphotonen-Photoelektronen an der Ni (011)-Oberfläche. Die Kurven sind gegen die Energie des Anfangszustandes (E_i) aufgetragen; die relativen Höhen sind willkürlich.

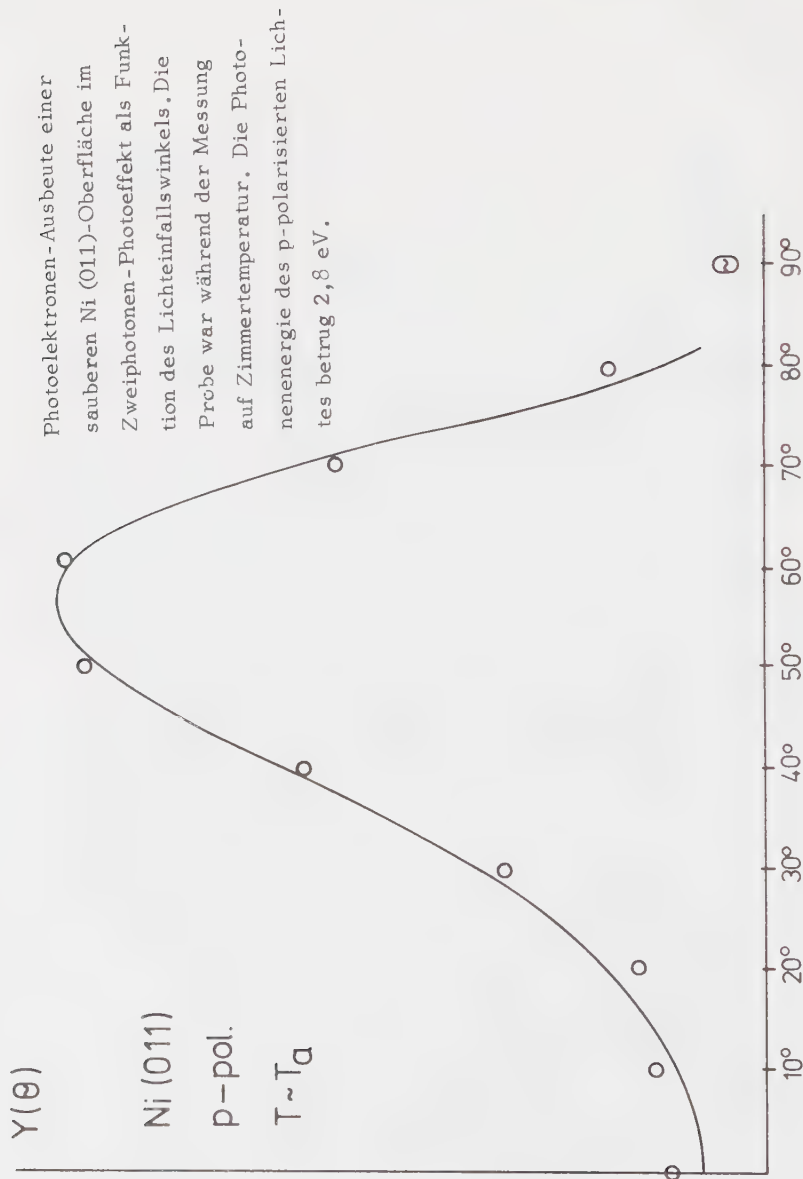


Abb. IV.13

Funktion der Lichtintensität. Die Leistung des Lasers wurde bei konstanter Wellenlänge und festem Lichteinfallswinkel auf die Probe durch Abschwächen des Pumpstrahles verändert. Der Verlauf der Ausbeutekurve gibt die für einen Zweiphotonen-Prozeß charakteristische quadratische Abhängigkeit wieder.

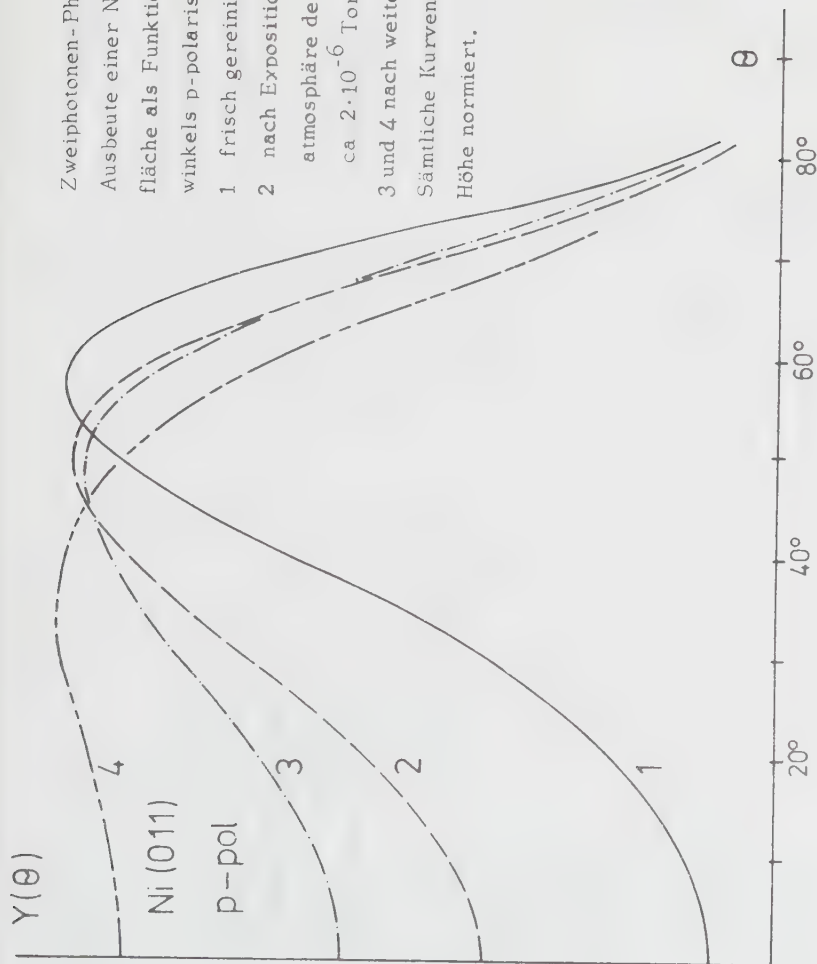
Abb.IV.12. zeigt Energieverteilungskurven, die an einer sauberen (011)-Oberfläche gemessen wurden. Neben der quadratischen Abhängigkeit der Photoausbeute von der Lichtintensität bieten Energieverteilungsmessungen eine weitere Möglichkeit, thermische Effekte als Ursache für den Effekt auszuschließen; Die Energie der schnellsten ausgelösten Elektronen verschiebt sich mit der Anregungsenergie relativ zum Vakuumniveau. Erhöhung der Anregungsenergie führt daher zu einer Verbreiterung der Energieverteilungskurve.

Bei thermischer Anregung der Elektronen würde die Photonenenergie nur eine mittelbare Rolle spielen (Änderungen in der Reflektivität der Probe), und die Energie der hochenergetischen Elektronen hinge empfindlich von der Laserleistung ab.

Abb.IV.13. gibt die Ausbeute einer sauberen (011)-Oberfläche als Funktion des Lichteinfallswinkels p-polarisierten Laserlichtes wieder. Auffällig ist die geringe Photoausbeute, die bei steilem Lichteinfallswinkel um 0° auftritt. Der Photostrom erreicht bei senkrechtem Lichteinfall nur ca. 10% des maximalen Photostromes bei 60° Einfallswinkel. Läßt man den nach der oben beschriebenen Methode durch Ionenbeschuß und anschließende Glühbehandlung gereinigten Kristall ca. 1 Stunde im Restgas der Apparatur stehen und nimmt dann eine Ausbeutekurve auf, so findet man eine starke Abnahme der Gesamtemission bei hohem Einfallswinkel und eine relative Zunahme der Emission bei kleinen Einfallswinkeln um 0° , wie das durch Kurve 2 in Abb.IV.14. dargestellt ist. Kurve 1 in der Abbildung gibt zum Vergleich das Ergebnis der

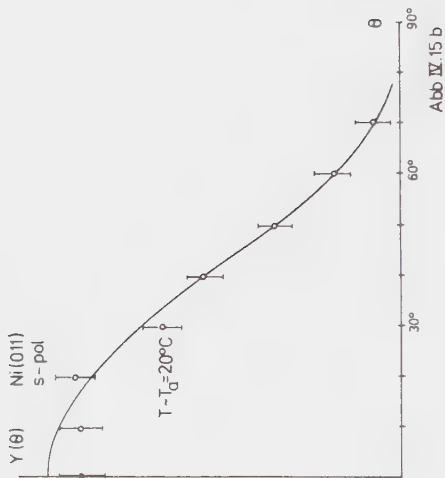
Messung ca 1/2 Stunde nach der Glühbehandlung des gereinigten Kristalls wieder. Längere Einwirkung des Restgases, verbunden mit Adsorption von weiteren Verunreinigungen führt zu den Kurven 3 und 4, die auf gleiche Höhe wie 1 und 2 normiert sind, aber abnehmende Gesamtemission aufweisen. Die Ergebnisse an verunreinigten Oberflächen sind in der Diplomarbeit von D. Rieger (24) näher beschrieben.

Messung an sauberen (011)-Oberflächen ist mit ausreichender Meßzeit in der verwendeten Apparatur nur möglich, wenn die Proben während der Messung geheizt werden. In diesem Fall sind die Proben über längere Zeit frei von Verunreinigungen im Rahmen der Nachweisbarkeitsgrenze des Auger-Systems, und die Ausbeutekurven zeigen nur geringe Änderungen. Messung an ungeheizten Proben ist nur in einem relativ kurzen Zeitraum nach der Reinigung und Glühbehandlung möglich. Da eine Temperaturmessung an der Probe selbst nicht möglich ist, ist es daher fraglich, ob der Ni-Kristall, der nur geringfügig durch Wärmeleitung zur Umgebung, in der Hauptsache durch Wärmestrahlung gekühlt wird, bereits Zimmertemperatur erreicht hat. Die Messungen, bei denen der Kristall auf ca. 400°C geheizt wurde, geben insofern den am besten definierten Zustand des Systems wieder. Abb. IV.15. zeigt die Ausbeutekurve in einem Experiment, in dem sich der Kristall auf einer Temperatur von ca. 400°C befand. Die Ausbeute bei senkrechtem Lichteinfall ist hier relativ zur maximalen bei 60° noch etwas niedriger, als bei den Messungen am ungeheizten Kristall. Ob dies auf eine Eigenschaft der sauberen Oberfläche, oder auf beginnende Adsorption am ungeheizten Kristall zurückgeführt werden muß, ist aus den Ergebnissen nicht zu sagen. Wir gehen im Folgenden von einem Wert der Ausbeute bei senkrechtem Einfall um 10% für die saubere Schicht aus.

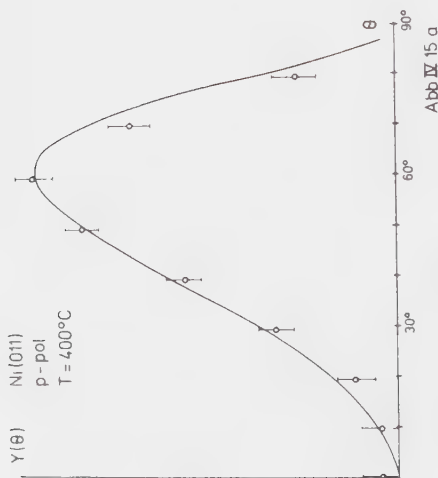


- Zweiphotonen-Photoelektronen-
Ausbeute einer Ni(011)-Ober-
fläche als Funktion des Einfallswinkels p-polarisierten Lichtes.
- 1 frisch gereinigte Oberfläche
 - 2 nach Exposition an die Restgasatmosphäre der Apparatur von ca $2 \cdot 10^{-6}$ Torr.sec.
 - 3 und 4 nach weiterer Exposition.
- Sämtliche Kurven sind auf gleiche Höhe normiert.

Abb. IV. 14.



Zweiphotonen-Photoelektronen-Ausbeute einer Ni(011)-Oberfläche nach Adsorption von Restgas (siehe Abb. IV.14/4) in s-polarisiertem Licht, als Funktion des Lichteinfallswinkels.



Zweiphotonen-Photoelektronen-Ausbeute einer sauberen Ni(011)-Oberfläche als Funktion des Lichteinfallswinkels: p-polarisiertes Licht, Probentemperatur 400°C .

Neben der Oberflächenreinheit, die an geheizten Schichten über längere Zeiten erhalten bleibt, ist eine weitere Eigenschaft der Ni-Kristalle an den geheizten Schichten besser definiert als an den ungeheizten: Die Curie-Temperatur von Ni beträgt ca. 356°C . Wie oben gezeigt wurde, ist im Laserblitz mit einer Temperatursteigerung der Probe von etwa 500°C zu rechnen. Die Probe durchläuft daher, wenn sie anfangs auf Zimmertemperatur gehalten wurde, im Verlauf des Emissionsvorganges den Curiepunkt. Wie aus Bandstrukturrechnungen hervorgeht (25), ist damit eine merkliche Änderung der Zustandsdichten der d-Bänder in der direkten Umgebung der Fermienergie verbunden. Messungen an geheizten Proben mit Temperaturen über 356°C sind während des ganzen Emissionsvorganges am paramagnetischen Zustand der Probe interpretierbar. Die Verhältnisse sind somit an den geheizten Proben wesentlich klarer als an ungeheizten.

Messungen an der (011)-Oberfläche mit s-polarisiertem Licht liefern erwartungsgemäß an sauberen Proben nur sehr wenig Photoausbeute (bei senkrechtem Einfall des Lichtes ist die Ausbeute für s- und p-Licht gleich). Die Ausbeutekurve als Funktion des Lichteinfallswinkels ist in Abb. IV.15. wiedergegeben. Mit zunehmendem Einfallswinkel fällt die Ausbeute von ihrem Maximalwert bei 0° ab. Die hier abgebildete Kurvenform tritt sowohl an den sauberen Oberflächen, als auch an den Oberflächen mit Adsorbat auf.

Die Form der Ausbeutekurven der sauberen Oberflächen in Abb. IV.13. und IV.15. für p- und s-polarisiertes Licht hängt im Rahmen der Meßgenauigkeit im Photonenenergiebereich zwischen 2,75 eV und 3,3 eV nicht von der Energie des Laserlichtes ab.

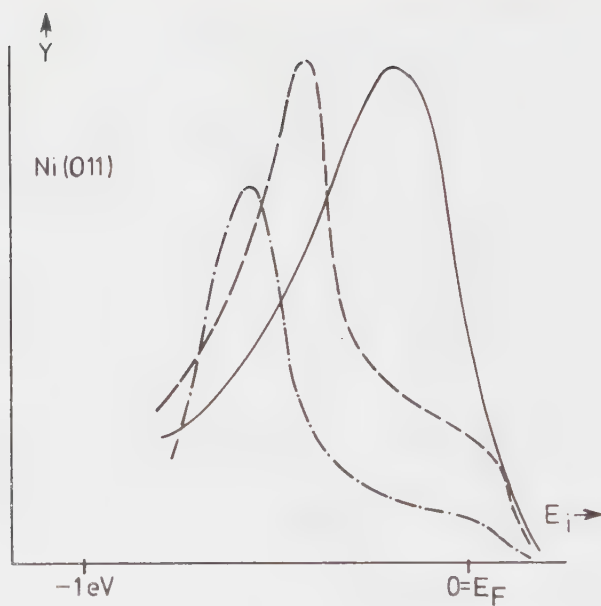


Abb. IV. 16.

Energieverteilungskurven der Zweiphotonen-Photoelektronen an der Ni (011)-Oberfläche.

1—Durchgezogene Kurve: saubere Oberfläche

2—strich-punktiert: nach Adsorption im Restgas

3—gestrichelt: nach Adsorption und anschließender Glühbehandlung.

Die in Abb. IV.14. dargestellten Veränderungen der Ausbeutekurve bei Adsorption von Restgas der Apparatur auf der sauberen Oberfläche sind von Veränderungen der Energieverteilungskurve der emittierten Photoelektronen im Zweiphotonen-Effekt begleitet. Im Gegensatz zu den starken Veränderungen der Zweiphotonen-Energieverteilungskurven in Abb. IV.16. ist bei den gleichen Bedeckungen noch keine Änderung der Einphotonen-Energieverteilungskurve bei UV-Anregung zu erkennen. Die Energieverteilungskurve des Zweiphotonen-Photoeffektes gleicht, an der sauberen Oberfläche gemessen, der des Einphotonen-Effektes. Mit zunehmender Adsorption von Restgas verändert die Zweiphotonen-Kurve ihre Form zu der in der Abbildung angegebenen Kurve 2. Dabei sinkt die Emission der hochenergetischen Elektronen wesentlich stärker, als die der niederenergetischen. Glühen des Kristalles nach Messung der Kurve 2 mit Adsorbat führt zu teilweiser Reinigung der Oberfläche und zu einer Zunahme der Emission von Elektronen im hochenergetischen Teil der Energieverteilungskurve. Eine vollständige Reinigung ist auf diese Weise jedoch nicht möglich, Kurve 3 erreicht daher nicht wieder die Form der Kurve 1. Diese Form ist erst wieder durch den üblichen Reinigungsvorgang zu erlangen.

IV.5. Ergebnisse an Ni (111)-Oberflächen

Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Experimente an der (011)-Oberfläche zeigten ein auffälliges Verhalten der Photoausbeute als Funktion des Lichteinfallswinkels und der Polarisierung. Um zu klären, ob die Ergebnisse an dieser Fläche charakteristisch für das Metall sind, oder ob es sich um eine Eigenart der (011)-Fläche handelt, wurden Experimente an einer (111)-Fläche durchgeführt.

Wie bereits im Abschnitt IV.3. erwähnt wurde, traten an der (111)-

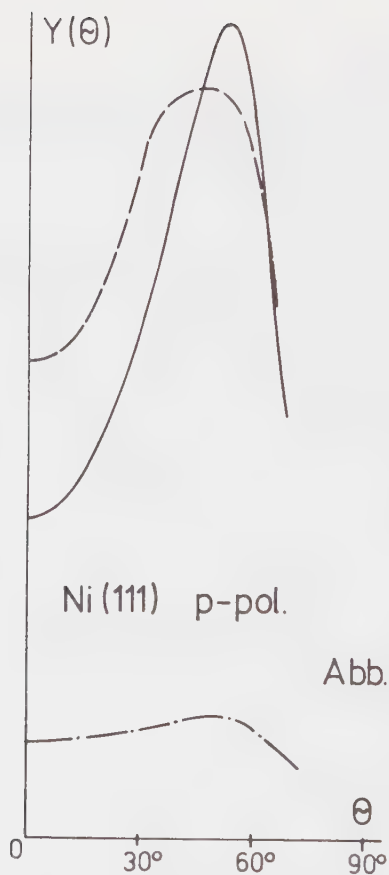


Abb. IV.17.

Zweiphotonen-Photoeffekt an einer Ni (111)-
Oberfläche:

Die Photoelektronen-Ausbeute ist als Funktion
des Einfallswinkels p-polarisierten Lichtes
dargestellt. Die verschiedenen Kurven sind nicht
normiert und geben die Ausbeute nach verschiede-
nen Oberflächenpräparationen wieder, bei denen
im Rahmen der Meßgenauigkeit des Augersystems
jeweils adsorbatfreie Oberflächen erreicht wurden.

Fläche, deren Präparation von Einphotonen-Experimenten her als unkritisch bekannt ist, zunächst Ausbeutekurven auf, deren Form ähnlich den an der (011)-Fläche gemessenen war, die aber nicht reproduzierbar waren. Sie unterschieden sich von der an der (011)-Fläche gemessenen in zwei Punkten:

Die Emission bei senkrechtem Lichteinfall war stets merklich höher, als an der (011)-Fläche, gemessen jeweils relativ zum Maximalwert der Ausbeutekurve.

Während das Maximum an der (011)-Fläche bei 60° Lichteinfallswinkel auftrat, wurde an der (111)-Fläche maximale Emission bereits bei ca. 50° beobachtet.

Abb. IV.17. zeigt Ausbeutekurven der (111)-Fläche nach verschiedenen Reinigungsprozessen, bei denen jeweils eine Oberflächenreinheit erreicht wurde, die im Rahmen der Meßgenauigkeit des Auger-Systems keine Verunreinigungssignale mehr erzeugte.

Reproduzierbare Ergebnisse konnten erst nach Wiederholung der Elektropolitur der Probe und anschließender sorgfältiger Reinigung im Vakuum erreicht werden. Abb. IV.18. gibt die charakteristische Form dieser Ausbeutekurven für p-polarisiertes Licht wieder. Im Gegensatz zu den Ergebnissen an der (011)-Fläche zeigen diese Kurven stets nahezu maximale Emission bei senkrechtem Lichteinfall. Die Ausbeute steigt bis zu etwa 50° Lichteinfallswinkel schwach an, fällt mit noch größerem Einfallswinkel dann stark ab. Die Ausbeute der (111)-Oberfläche ist jetzt um etwa eine Zehnerpotenz kleiner als die an der (011)-Fläche gemessene. Gut meßbare Photoemission tritt erst bei Anregungsenergien über 6eV auf, die Emission aus dieser Fläche ist weniger empfindlich auf unvermeidliche geringe Verschiebungen des Laserstrahles auf der Probe, was zu besserer Statistik der Meßpunkte führt (Fehlerbalken in Abb. IV. 18). Die Energieverteilung der

Zweiphotonen-Photoemission aus
einer Ni(111)-Oberfläche als Funk-
tion des Lichteinfallswinkels:
— p-polarisiertes Licht
--- s-polarisiertes Licht
Photonenenergie 3,2 eV.

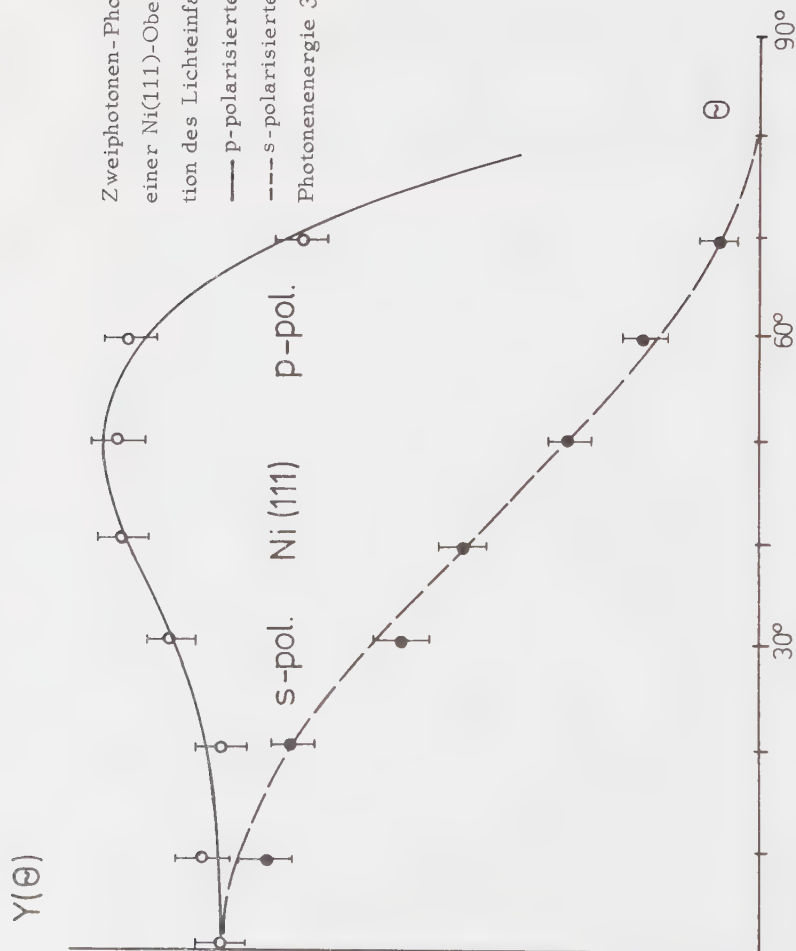


Abb. IV. 18.

Elektronen (Verschiebung des hochenergetischen Endes der EDC mit der Photonenenergie) und die Intensitätsabhängigkeit zeigen auch hier, daß die Emission Folge eines Zweiphotonen-Effektes ist.

Abb.IV.19. gibt eine typische Energieverteilungskurve der Photoemission aus der (111)-Fläche bei einer Photonenenergie des Lasers von 3,0 eV wieder. Die Energieverteilungskurve zeigt stets im Rahmen der Auflösung der Anordnung ein breites Maximum im niederenergetischen Teil der Kurve. Adsorption von Restgas und gezielte Adsorption von CO bis zu einer Monolage führt zu Veränderungen im niederenergetischen Teil der Kurve, die auf die Erhöhung der Austrittsarbeit zurückzuführen sind. Die Empfindlichkeit der Energieverteilungskurven auf Oberflächenverunreinigungen ist weit geringer als an der (011)-Fläche. Die Form der Ausbeutekurven ist ebenfalls an der (111)-Fläche weitgehend unempfindlich gegen Adsorption von Restgas und CO.

Bereits an den (011)-Oberflächen trat ein Signal nach Adsorption von Restgas auf, das aufgrund seiner Intensitätsabhängigkeit als Einphotonensignal identifiziert werden konnte. An der (111)-Oberfläche wurde diese Signalkomponente ebenfalls beobachtet und gezielt in Adsorptionsexperimenten mit CO als Adsorbat untersucht. Adsorption von O₂ auf der Oberfläche führte zu keinem derartigen Signal. In beiden Fällen, an der (011)-Oberfläche wie an der (111)-Oberfläche, ist dieses Signal nicht mit einem Ladungstransport im Vakuum verbunden. Es entsteht durch eine Polarisation der Oberflächenschicht der Probe, die durch die Beleuchtung ausgelöst wird.

Die Eigenschaften dieses Vorganges wurden an der (111)-Oberfläche untersucht, und die Ergebnisse werden in Abschnitt VI dargestellt.

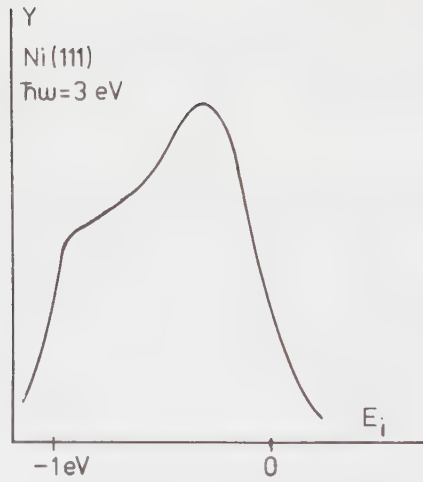


Abb. IV.19.

Energieverteilungskurve der Zweiphotonen-Photoelektronen an einer sauberen Ni (111)-Oberfläche.

V. Diskussion der Ergebnisse an sauberen Ni (011)- und (111)- Oberflächen

V.1. Das Matrixelement der Zweiphotonen-Photoanregung

Messungen der Photoelektronen- Ausbeute an Metallen im Bereich von Anregungsenergien $2 \cdot \hbar\omega \approx \phi$ sind stets mit einer Selektion der k-Vektoren und der Energie der Photoelektronen im Endzustand verbunden;

$$E_f - E_{vac} \gg 0$$

$$|\vec{k}_{f\parallel}| \ll k_{\parallel \max}$$

E_f gibt die Energie des Elektrons im Endzustand an, E_{vac} die Lage des Vakuumniveaus: Zur Photoemission tragen nur Elektronen bei, deren Energie über dem Vakuumniveau liegt. Die zur Oberfläche parallele Komponente des k-Vektors im Endzustand, $\vec{k}_{f\parallel}$, darf gleichzeitig einen Maximalwert nicht überschreiten, damit eine Transmission der Elektronenwelle in das Vakuum möglich ist. Die Auswirkungen dieser Bedingungen auf die vorliegenden Experimente werden im Abschnitt V.3. näher diskutiert werden.

Um den Einschränkungen durch eine Energie- und Raumwinkelselektion Rechnung zu tragen, führen wir die Zackenfunktionen $\tilde{S}(E_f - E_{vac})$ und $\tilde{S}'(\vec{k}_{f\parallel})$ im Ausdruck für die Zweiphotonen-Photoelektronen-Ausbeute ein.

Dabei gilt: $\tilde{S}(E_f - E_{vac}) = 0$ für $E_f - E_{vac} < 0$ und $E_f - E_{vac} > 2\hbar\omega - \phi$

$$\tilde{S}(E_f - E_{vac}) = 1 \text{ sonst;}$$

$$\tilde{S}'(\vec{k}_{f\parallel}) = 0 \text{ für } |\vec{k}_{f\parallel}| > k_{\parallel \max}, \quad \tilde{S}'(\vec{k}_{f\parallel}) = 1 \text{ für } |\vec{k}_{f\parallel}| \leq k_{\parallel \max}.$$

$$Y_2 \sim \sum_{i,f} \sum_{\vec{k}_i, \vec{k}_f} \left| M_{\vec{k}_i, \vec{k}_f}^2 \right|^2 \delta(E_i, \vec{k}_i - E_f, \vec{k}_f + 2\hbar\omega) \tilde{S}(E_f, \vec{k}_f - E) \tilde{S}'(\vec{k}_{f\parallel} - \vec{k}_{\parallel}^0) \quad (1)$$

BZ

Die Indices i, f sind als Bandindices zu verstehen, $\vec{k}_i$ und $\vec{k}_f$ geben den Wellenvektor der Wellenfunktionen in der ersten Brillouin-Zone (BZ) an. Die Summation über die k-Vektoren kann in dieser Form für Anfangs- und Endband jeweils über die BZ erfolgen.

Die Wirkung des elektromagnetischen Feldes der Lichtwelle auf die Metallelektronen wird in der Schrödinger-Gleichung durch einen Term im Hamiltonoperator beschrieben, der sich durch das Vektorpotential $\vec{A}$ des äußeren Feldes darstellen läßt. Aus der klassischen Lagrange-Funktion für ein Teilchen im elektromagnetischen Feld leitet sich folgende Form des Hamiltonoperators ab:

$$H_{\text{ges}} = 1/2m (\nabla + \vec{A} \cdot e/c)^2 + V(\vec{r}) \quad (2)$$

Die Aufspaltung in einen ungestörten Anteil und einen Störanteil führt zu:

$$\begin{aligned} H_{\text{ges}} &= H + H_1 + H_2 \\ H_1 &= e/2mc (\nabla \vec{A} + \vec{A} \nabla) \\ H_2 &= e^2/2mc^2 \vec{A}^2 \end{aligned} \quad (3)$$

Wir betrachten die Anregung der Photoelektronen als Folge der Wirkung des Störoperators auf das ungestörte, durch H beschriebene System. Die Eigenschaften dieses Systems werden durch die Bandstruktur des Metalles beschrieben.

Der Störanteil H_2 enthält das Quadrat des Vektorpotentials. Er führt daher bereits in erster Ordnung Störungsrechnung zu einer Zweiphotonen-Anregung, bei der die Energie zweier Photonen $2\hbar\omega$ absorbiert

wird. Im Anregungsprozeß geht ein Elektron direkt aus dem Anfangszustand in einen Endzustand über, der Vorgang führt nicht über einen Zwischenzustand. Über die Auswirkungen des H_2 -Operators existieren keine Berechnungen, die auf das vorliegende Problem anwendbar sind. Wir werden diesen Teil des Störoperators im folgenden vernachlässigen.

Die Störung, die durch den Anteil H_1 hervorgerufen wird, führt in erster Ordnung zur Einphotonen-Anregung. Die zweite Ordnung beschreibt die Anregung eines Elektrons aus einem Anfangszustand $|i\rangle$ in einen Endzustand $|f\rangle$ unter Absorption der Energie $2\hbar\omega$. Bei diesem Übergang können alle Eigenzustände $|j\rangle$ des ungestörten Systems als Zwischenzustände wirken:

$$M_{i,f}^2 \sim \sum_j \frac{\langle f | H_1 | j \rangle \langle j | H_1 | i \rangle}{E_i - E_j + \hbar\omega - i\alpha}$$

α ist ein Einschaltparameter, der das adiabatische Einschalten der Störung beschreibt.

Zweiphotonen-Anregungen an atomaren Systemen, bei denen sowohl Anfangs-, als auch die Zwischenzustände im diskreten Bereich des Eigenwertspektrums liegen, zeigen bei Variation der Anregungsenergie starke Resonanzen in der Anregungswahrscheinlichkeit, wenn die Energiedifferenz von Anfangs- zu Zwischenzustand gerade gleich $\hbar\omega$ ist. Dieser Effekt ist von der Zweiphotonen-Absorption und der Zweiphotonen-Ionisation an Gasen und Metaldämpfen (7) her bekannt.

Aus den diskreten Energieeigenwerten der gebundenen Zustände des Atoms werden im Festkörper Energiebänder. Jeder Energieeigenwert ist hier Bestandteil eines quasikontinuierlichen Energiebandes. Die

Eigenzustände des Hamiltonoperators sind außer durch den Bandindex durch den k -Vektor der Wellenfunktion charakterisiert.

Im Volumen des idealisierten Festkörpers mit strenger Periodizität der Gitterpotentiale gilt im Photoanregungsprozeß strenge k -Erhaltung:

$$\vec{k}_f = \vec{k}_i \pm \vec{q}$$

Dabei bezeichnet $\vec{q}$ den Wellenvektor der Lichtwelle. Unter dieser Einschränkung trägt jedes Leitungsband maximal zwei Zwischenzustände zu einem Zweiphotonenübergang aus einem festen Anfangszustand bei, die Verhältnisse sind hier analog denen in einem atomaren System.

$$M_{1 \text{ if } k_i}^2 \sim \sum_j \frac{\langle f, \vec{k}_i \pm 2\vec{q} | H_1 | j, \vec{k}_i \pm \vec{q} \rangle \langle j, \vec{k}_i \pm \vec{q} | H_1 | i, \vec{k}_i \rangle}{E_{i, \vec{k}_i} - E_{j, \vec{k}_i \pm \vec{q}} + \hbar\omega - i\alpha} +$$

$$+ \frac{\langle i, \vec{k}_i | H_1 | j, \vec{k}_i \pm \vec{q} \rangle \langle j, \vec{k}_i \pm \vec{q} | H_1 | i, \vec{k}_i \rangle}{E_{i, \vec{k}_i} - E_{j, \vec{k}_i \pm \vec{q}} + \hbar\omega - i\alpha} \quad (4)$$

Photoemissionsexperimente sind stets an das Vorhandensein einer Grenzfläche gebunden. Photoelektronen-Anregungen an der Grenzfläche des Kristalles zum Vakuum finden nicht im streng periodischen Gitterpotential statt. In diesem Bereich ist daher die im ungestörten Gitter aus seiner Translationsinvarianz streng gültige k -Erhaltung für die zur Oberfläche senkrechte Komponente des Wellenvektors nichtmehr gültig. Im folgenden soll diese Möglichkeit der k -Erhaltung durch zusätzliche k -Überträge senkrecht zur Oberfläche berücksichtigt werden. Der Einfluß einer Unschärfe des Licht-Wellenvektors auf die Impulserhaltung im Anregungsprozeß wird vernachlässigt. Um der Möglichkeit von $k_\perp$ -Überträgen Rechnung zu tragen, wird folgende Aufspaltung des Wellenvektors $\vec{k}$ eingeführt: $\vec{k}_i = \vec{k}_{i\parallel} \pm \vec{q}_\perp + \vec{k}_\perp$, wobei gilt:

$\vec{k}_\perp = \vec{k}_\perp \pm \vec{q}_\perp + \Delta\vec{k}_\perp$. $\Delta\vec{k}_\perp$ ist ein in diesem vereinfachten Bild beliebiger k -Übertrag senkrecht zur Oberfläche.

Damit erhalten wir für den Übergang von einem Anfangszustand in einen bestimmten Endzustand folgende Form des Matricelementes:

$$M_{\vec{k}_i, \vec{k}_f}^{2, 1i, f} \sim \sum_{j, \vec{k}_L} \frac{\langle f, \vec{k}_f | H_1 | j, \vec{k}_i \pm \vec{q}_\parallel + \vec{k}_L \rangle \langle j, \vec{k}_i \pm \vec{q}_\parallel + \vec{k}_L | H_1 | i, \vec{k}_i \rangle}{E_{i, \vec{k}_i} - E_{j, \vec{k}_i \pm \vec{q}_\parallel + \vec{k}_L} + \hbar\omega - i\alpha}$$

Die Summation erstreckt sich hier nichtmehr ausschließlich über die diskreten Zustände $|j, \vec{k}_i \pm \vec{q}\rangle$, sondern in jedem Band zusätzlich über sämtliche durch k-Überträge $\Delta\vec{k}_L$ erreichbaren Zustände $|j, \vec{k}_i \pm \vec{q}_\parallel + \vec{k}_L\rangle$. Damit ist der Übergang von einem bestimmten Anfangszustand in einen bestimmten Endzustand über ein Band mit Index j über ein Quasikontinuum von Zwischenzuständen möglich.

Wir benützen die Identität:

$$\lim_{\alpha \rightarrow 0} (Z - i\alpha)^{-1} = P(Z^{-1}) - i\pi\delta(Z),$$

wobei $P(Z^{-1})$ der Hauptwert von Z^{-1} ist (26), und schreiben das Matricelement in der äquivalenten Form:

$$M_{\vec{k}_i, \vec{k}_f}^{2, 1i, f} \sim \sum_{j, \Delta\vec{k}_L} P \left(\frac{\langle f, \vec{k}_f | H_1 | j, \vec{k}_i \pm \vec{q}_\parallel + \vec{k}_L \rangle \langle j, \vec{k}_i \pm \vec{q}_\parallel + \vec{k}_L | H_1 | i, \vec{k}_i \rangle}{E_{i, \vec{k}_i} - E_{j, \vec{k}_i \pm \vec{q}_\parallel + \vec{k}_L} + \hbar\omega} \right) -$$

$$- i\pi \sum_{j, \Delta\vec{k}_L} \langle f, \vec{k}_f | H_1 | j, \vec{k}_i \pm \vec{q}_\parallel + \vec{k}_L \rangle \langle j, \vec{k}_i \pm \vec{q}_\parallel + \vec{k}_L | H_1 | i, \vec{k}_i \rangle \cdot \delta(E_{i, \vec{k}_i} - E_{j, \vec{k}_i \pm \vec{q}_\parallel + \vec{k}_L} + \hbar\omega) \quad (5)$$

Der Beitrag der Singularitäten ist hier in dem zweiten Summanden enthalten. Im folgenden soll dieser Anteil weiter untersucht werden. Sinnvolle Ergebnisse liefert die Behandlung nur dieses Beitrages dann, wenn der Beitrag des Hauptwertes im Vergleich zu dem der Singularitäten vernachlässigbar ist.

Unter Vernachlässigung des Beitrages des Hauptwertes gilt:

$$M_{1i,f}^2 \sim \sum_{j, \Delta \vec{k}_\perp} \langle f, \vec{k}_f | H_1 | j, \vec{k}_{i_0} \pm \vec{q}_0 + \vec{k}_\perp \rangle \langle j, \vec{k}_{i_0} \pm \vec{q}_0 + \vec{k}_\perp | H_1 | i, \vec{k}_i \rangle \cdot \delta(E_{i, \vec{k}_i} - E_{j, \vec{k}_{i_0} \pm \vec{q}_0 + \vec{k}_\perp} + \hbar\omega)$$

Dieser Ausdruck kann umgeschrieben werden in:

(6)

$$\tilde{M}_{1i,f}^2(E_{i, \vec{k}_i} + \hbar\omega) = \sum_{\Delta \vec{k}_\perp, j} \frac{\langle f, \vec{k}_f | H_1 | j, \vec{k}_{i_0} \pm \vec{q}_0 + \vec{k}_\perp \rangle \langle j, \vec{k}_{i_0} \pm \vec{q}_0 + \vec{k}_\perp | H_1 | i, \vec{k}_i \rangle}{d/d \vec{k}_\perp (E_{j, \vec{k}_{i_0} \pm \vec{q}_0 + \vec{k}_\perp})} \Big|_{\vec{k}_\perp = \vec{k}_\perp^y}$$

wobei die $\vec{k}_\perp^y$ die Lösungen der Gleichung

$$E_{j, \vec{k}_{i_0} \pm \vec{q}_0 + \vec{k}_\perp^y} = E_{i, \vec{k}_i} + \hbar\omega \quad \text{sind.}$$

Das Matrixelement in Gleichung 6 zeigt Singularitäten an Stellen im k -Raum, an denen der Gradient im Nenner verschwindet.

Diese Singularitäten sind den von der Einphotonen-Photoanregung her bekannten Van Hove- Singularitäten analog und treten dann auf, wenn die zur Oberfläche senkrechte Komponente des Gradienten des Zwischenbandes verschwindet.

Der Beitrag des Hauptwertes im Matrixelement (Gleichung 5) kann für jedes Zwischenband durch Integration über die zur Oberfläche senkrechte k -Vektorkomponente $\vec{k}_\perp$ bei festem $\vec{k}_{i_0}$ berechnet werden. Der Vorzeichenwechsel des Nenners in der Resonanz bewirkt, daß das Hauptwertsintegral über ein Gebiet das die Resonanz enthält, nicht divergiert. Dieser Anteil des Matrixelementes liefert daher i. A. bei Variation der Photonenenergie einen wenig strukturierten Untergrund zur Photoemission, dem sich der Einfluß des Resonanz-

anteiles überlagert. Tritt der Fall ein, daß der Gradient im Nenner von Gleichung 6 verschwindet, so ist der dominierende Beitrag zur Photoemission aus dem Resonanzterm zu erwarten. Es liegt daher nahe, in der folgenden Diskussion der experimentellen Ergebnisse an Hand der Bandstruktur zunächst nach derartigen Beiträgen zu suchen. Eine Möglichkeit, die durch den Resonanzterm bedingten Überhöhungen der Photoausbeute zu identifizieren, bietet das Durchstimmen der Photonenenergie über den Bereich der Singularität des Matrixelementes in Gleichung 6. Der beschränkte Bereich der Photonenenergien in unserer Anordnung läßt in den Experimenten an Ni-Oberflächen diese Möglichkeit nicht zu. Wir werden im folgenden versuchen die Identifizierung des Resonanzbeitrages an Hand der auffälligen Einfallswinkelabhängigkeit der Photoemission aus der Ni (011)-Fläche durchzuführen.

V.2. Das Vektorpotential als Funktion des Lichteinfallswinkels

Das Matricelement der Zweiphotonen-Anregung enthält das Vektorpotential des elektromagnetischen Feldes in den Wechselwirkungsoperatoren H_1 und H_2 . Um eine Diskussion der Eigenschaften des Zweiphotonen-Effektes durchführen zu können, sollte daher das Vektorpotential in der Probe bekannt sein.

Das Vektorpotential im Metall läßt sich aus zwei Termen zusammensetzen:

$$\vec{A} = \vec{A}_{\text{ext}} + \vec{A}_{\text{ind}},$$

von denen der erste durch das Vektorpotential der einfallenden Lichtwelle gegeben ist. Dieser erste Term ist eine relativ schwach ortsveränderliche Funktion. Gegen die Wellenlänge $\lambda \approx 400$ nm sind atomare Dimensionen, sogar die Austrittstiefe der Elektronen mit ca. 2 nm, (27) vernachlässigbar klein. Dieser Anteil kann daher für das Matricelement als ortsunabhängig betrachtet werden. Der zweite Term beschreibt die Abschirmung des äußeren Feldes im Metall. In der Literatur ist häufig darauf hingewiesen worden, daß dieser Term zu starken lokalen Variationen im Bereich der Oberfläche der Probe und in der Umgebung der Atome im Volumen führen kann (28,29).

In diesem Falle ist die Annahme eines langsam ortsveränderlichen Vektorpotentials $\vec{A}$ nicht gerechtfertigt. Das Problem einer Berechnung örtlicher Feldkorrekturen ist bisher nur in Ansätzen für das freie Elektronengas mit Oberfläche behandelt worden (29).

Für die Verhältnisse in realen Metallen ist daher die Berechnung der mikroskopischen Feldgrößen bisher nicht möglich.

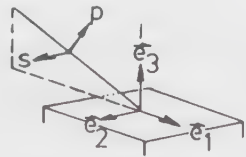
Eine makroskopische Aussage über das Verhalten des Feldes in der Probe ist aus den Maxwell-Gleichungen zu erhalten. Die Berücksichtigung des daraus resultierenden Verhaltens des Vektorpotentials ist notwendig, um eine Interpretation der im Experiment gemessenen Photoausbeuten als Funktion von Polarisation und Einfallswinkel des Lichtes durchzuführen: Durch die Fresnel-Gleichungen wird die Brechung der Lichtwelle und die Reflexion an der Oberfläche beschrieben. Wir werden im folgenden davon ausgehen, daß die Richtung und Größe des $\vec{A}$ - Vektors, der durch Polarisation und Einfallswinkel des Lichts auf die Probe und deren optische Konstanten gegeben ist, für die Photoanregung verantwortlich ist. Der Verlauf der Komponenten des Vektorpotentials im Innenraum als Funktion des Einfallswinkels Θ ergibt sich aus folgenden Gleichungen (30) :

a) Polarisationsvektor in der Einfallsebene (p-polarisiertes Licht)

$$\vec{A}_p \approx \frac{2 \cos(\Theta) \cdot A_o^p}{\cos(\Theta) + (\epsilon - \sin^2(\Theta))^{1/2}} \cdot ((\epsilon - \sin^2(\Theta))^{1/2} \vec{e}_1 - \sin(\Theta) \vec{e}_3)$$

b) s-polarisiertes Licht

$$\vec{A}_s \approx \frac{2 \cos(\Theta) \cdot A_o^s}{\cos(\Theta) + (\epsilon - \sin^2(\Theta))^{1/2}} \cdot \vec{e}_2$$



In den Gleichungen gibt A_o^p (A_o^s) die Amplitude des Vektorpotentials der p- (s-) polarisierten einfallenden Lichtwelle an. Die Einfallsebene des Lichtes wird durch die Einheitsvektoren $\vec{e}_1$ und $\vec{e}_3$ aufgespannt, wobei $\vec{e}_1$ parallel zur Oberfläche, und $\vec{e}_3$ in Richtung der Normalen steht. Der Einheitsvektor $\vec{e}_2$ steht senkrecht auf $\vec{e}_1$ und $\vec{e}_3$.

Wir haben uns in der Diskussion des Matrixelementes der Zweiphotonen-Photoanregung im vorigen Abschnitt auf die Auswertung des Störoperators H_1 in Gleichung 3 beschränkt. Dieser Operator setzt sich als Summe aus zwei Skalarprodukten zusammen:

$$H_1 \sim \vec{A}(\Theta, \vec{r}) \nabla + \nabla \vec{A}(\Theta, \vec{r}) = 2 \vec{A}(\Theta, \vec{r}) \nabla + \text{div}(\vec{A}(\Theta, \vec{r}))$$

Durch passende Umeichung kann der $\text{div}(\vec{A})$ - Term zu Null gemacht werden. Damit reduziert sich der Operator zu

$$H_1 = 2 \vec{A}(\Theta, \vec{r}) \nabla .$$

Das Matrixelement der Zweiphotonen-Anregung über den Operator H_1 enthält somit das Skalarprodukt zwischen Vektorpotential und dem Gradientenfeld einer Wellenfunktion. Unter bestimmten Voraussetzungen für die Symmetrie der Wellenfunktion ist es möglich, daß die Photoübergänge nur durch eine bestimmte Polarisationskomponente des Lichtes angeregt werden können. Die Frage, ob diese Bedingungen an der Ni(011)-Fläche erfüllt sind, wird Gegenstand des nächsten Abschnittes sein. Wir nehmen hier vorweg, daß an dieser Oberfläche Auswahlregeln auftreten, die eine Photoanregung je nach der Symmetrie der beiden beteiligten Wellenfunktionen (Anfangszustand-Zwischenzustand, b.z.w. Zwischen-Endzustand) entweder auf die zur Oberfläche senkrechte Polarisationskomponente des Lichtes, oder auf die zur Oberfläche parallele Komponente beschränken.

Betrachten wir die Zweiphotonen-Anregung als Folge zweier Einphotonen-Anregungen (Anfangs→Zwischenzustand und Zwischen→Endzustand), für die diese Einschränkungen bezüglich der Polarisation gelten, so sind zu einer Beschreibung der möglichen Einfallswinkelabhängigkeit der Photoausbeute für p-polarisiertes Licht drei Fälle zu unterscheiden:

1. Beide Anregungsschritte werden durch die zur Oberfläche senkrechte Polarisationskomponente A_z angeregt.

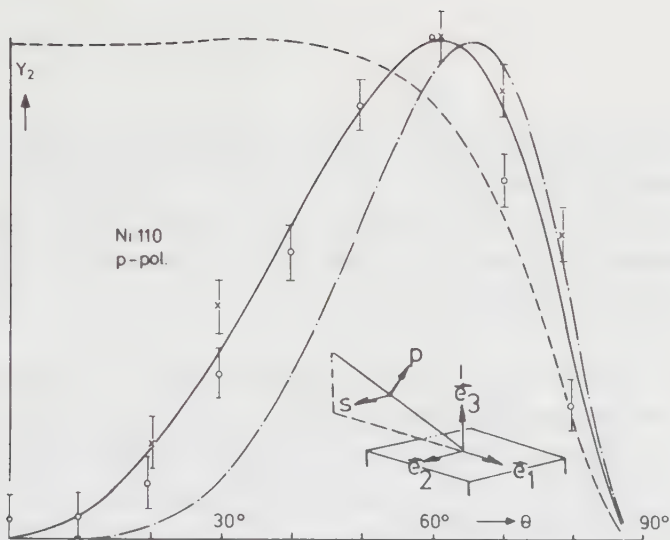


Abb. V.1.

Photoelektronen-Ausbeute des Zweiphotonen-Photoeffektes Y_2 an einer sauberen Ni (011)-Oberfläche als Funktion des Einfallswinkels p-polarisierten Lichtes:

a) Meßergebnisse

o photoelektrische Ausbeute bei der Photonenenergie

$\hbar\omega = 2,75$ eV,

x photoelektrische Ausbeute bei $\hbar\omega = 3,3$ eV.

b) Berechnete Ausbeutekurven:

Aus den optischen Konstanten für Ni (23) wurden mit den Fresnel-Gleichungen die zu erwartenden Photoausbeuten für verschiedene Polarisationsabhängigkeiten der Zweiphotonen-Photoanregung berechnet:

$$---Y_2 \sim A_1^4, \quad -\cdot-\cdot-Y_2 \sim A_3^4, \quad \text{---} Y_2 \sim (A_1 \cdot A_3)^2$$

Die Bezeichnung der Vektorkomponenten E_j bezieht sich auf das in der Abbildung eingezeichnete Koordinatensystem.

2. Beide Anregungsschritte erfordern zu ihrer Anregung parallel zur Oberfläche polarisiertes Licht, d.h. die A_1 -Komponente,
3. Die beiden Anregungen erfolgen mit verschiedenen Polarisationskomponenten, in diesem Fall ist eine Anregung zu erwarten, die vom Produkt $A_1 \cdot A_3$ abhängt.

Um den Verlauf der Ausbeutekurven in diesen Fällen als Funktion des Lichteinfallswinkels Θ auf die Probenoberfläche für p-polarisiertes Licht zu erhalten, verwenden wir die aus den Fresnelgleichungen berechneten Einfallswinkelabhängigkeiten der Komponenten A_1 und A_3 . Dabei ist zu beachten, daß die Anregungswahrscheinlichkeit in jedem Anregungsschritt proportional zum Quadrat der Amplitude der jeweiligen Feldstärkekomponente ist. Der gesamte Photostrom ergibt sich als Integral über das Wechselwirkungsvolumen, das bei Verkippen der Probe in einem Strahl konstanten Querschnittes mit $(\cos(\Theta))^{-1}$ anwächst.

Das Ergebnis dieser Rechnungen ist in Abbildung V.1 wiedergegeben:

1. Beide Anregungsschritte werden durch die Normalkomponente angeregt. Der Verlauf des Photostroms als Funktion des Lichteinfallswinkels wird durch die strich-punktierte Kurve wiedergegeben.
2. Anregung durch die oberflächenparallele Komponente in beiden Schritten, in der Abbildung wiedergegeben durch die gestrichelte Kurve.
3. Anregung durch verschiedene Komponenten in beiden Schritten, wiedergegeben durch die durchgezogene Kurve.

Darüberhinaus ist in der Abbildung der gemessene Verlauf der Ausbeute eingetragen; Die Ringe geben den Verlauf bei einer Photonenenergie des Laserlichtes von 2,75 eV an, die Kreuze bei 3,3 eV. Die durchgezogene Kurve gibt den gemessenen Verlauf im Rahmen der Fehlergrenzen am besten wieder.

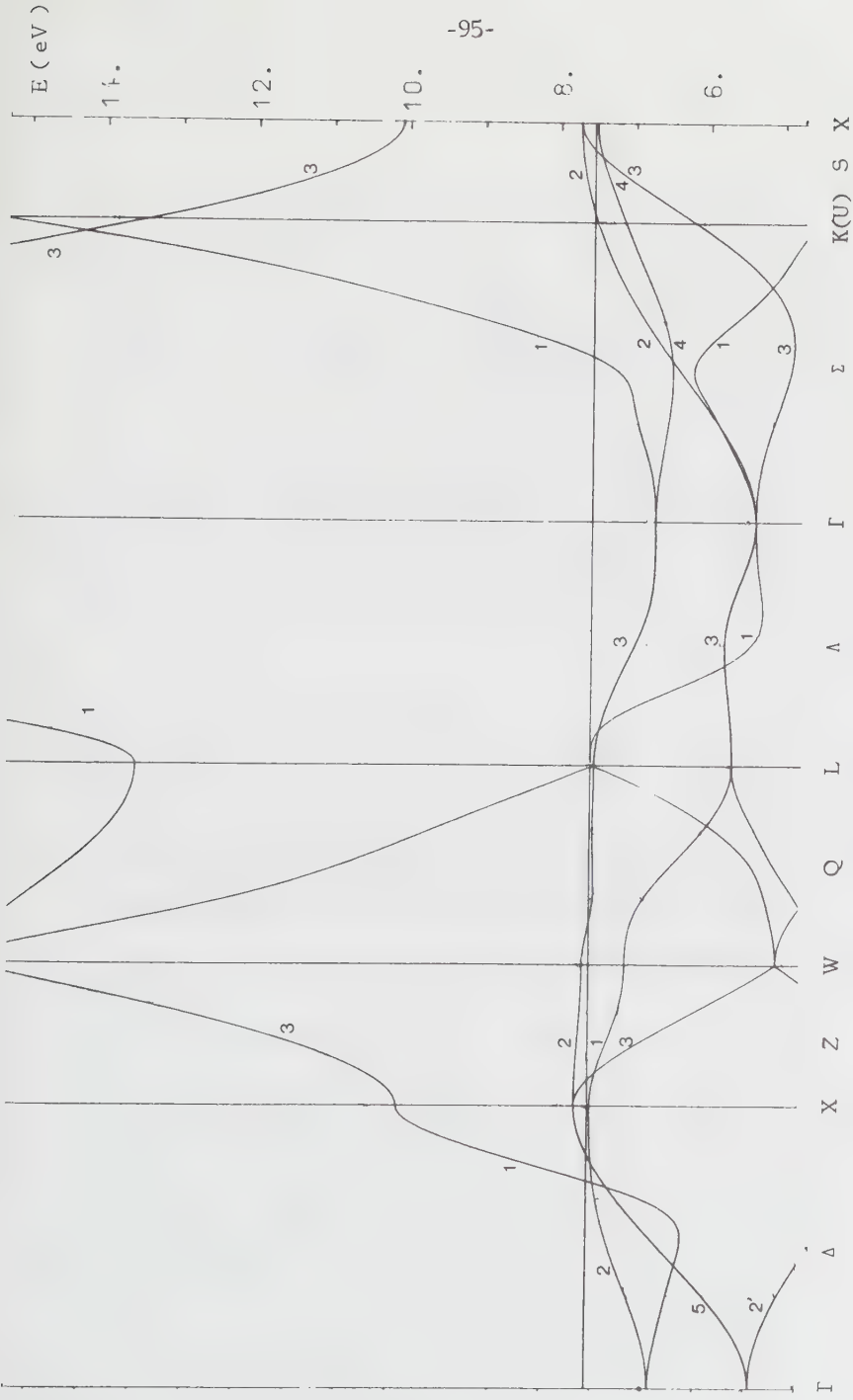


Abb. V. 2. Bandstruktur für paramagnetisches Ni (31).

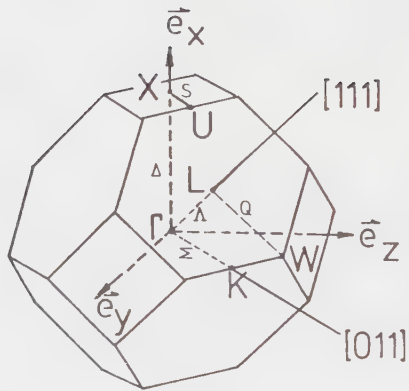


Abb. V.3.

Die Brillouin-Zone des fcc-Gitters mit den Bezeichnungen der hochsymmetrischen Punkte und Achsen. Die Einheitsvektoren $\vec{e}_x$, $\vec{e}_y$, $\vec{e}_z$ werden in dieser Arbeit zur Bezeichnung von Richtungen und Flächen verwendet.

V. 3. Die Zweiphotonen-Photoanregung in der Bandstruktur

Abb.V.2. zeigt die Bandstruktur für paramagnetisches Ni nach einer Berechnung von Marschall (31) auf den hochsymmetrischen Achsen der Brillouin-Zone (Abb.V.3.). Die Angabe von Richtungen in der Zone wird sich im folgenden auf das in Abb.V.3. eingezeichnete Koordinatensystem beziehen. Die Normale der (011)-Fläche ist in diesem System die Σ -Richtung der Brillouin-Zone, die Richtung $\vec{e}_y + \vec{e}_z$. Durch Addition eines reziproken Gittervektors zu den k -Vektoren der U-X-Richtung wird diese in die Verlängerung einer Σ -Achse projiziert. Die S-Achse stellt daher in der Bandstruktur die direkte Verlängerung der Σ -Achse dar (Abb.V.4.).

Um den Einfluß der Bandstruktur auf die beobachtete Zweiphotonen-Photoemission diskutieren zu können, soll zunächst das Gebiet um die Oberflächennormale, die Σ - b.z.w. S-Achse, abgegrenzt werden, das in unserem Experiment zur Photoemission beiträgt. Dabei setzen wir für den Austritt der Elektronen aus dem Metall die Erhaltung der Wellenvektorkomponente parallel zur Oberfläche voraus.

Die hohe Austrittsarbeit der Probe (ca. 5eV) führt bei dem eingeschränkten Bereich der Anregungsenergien $2 \cdot h\nu \leq 6,6$ eV, die mit unserer Lichtquelle erreichbar sind, nur zu kleinen Überschußenergien der Photoelektronen über dem Vakuumniveau. Der Durchtritt von Elektronen durch die Potentialbarriere in das Vakuum ist daher unter Erhaltung der Parallelkomponente des k -Vektors nur möglich, wenn der k -Vektor des Endzustandes in der direkten Umgebung der Oberflächennormale liegt.

Aus der Dispersion der Elektronen im Vakuum:

$$E(\vec{k}) = (\hbar \vec{k})^2 / 2m,$$

kann die Grenze des Austrittskegels, d.h. der maximale Einfallswinkel von Elektronen aus dem Innenraum auf die Metall-Vakuum Grenzfläche abgeschätzt werden, bei dem noch Transmission in das Vakuum unter Erhaltung der zur Oberfläche parallelen Komponente des Wellenvektors möglich ist:

Ein Elektron auf der Grenze des Austrittskegels hat im Aussenraum keine senkrechte Impulskomponente. Daraus ergibt sich:

$$|\vec{k}| \hbar^{-1} \cdot (2m \cdot E_{\text{kin}}^0)^{1/2},$$

wobei E_{kin}^0 die kinetische Energie des Elektrons im Aussenraum angibt. Der maximale Winkel zwischen der Oberflächennormale und dem Impulsvektor des Elektrons im Innenraum beträgt dann:

$$\alpha_{\text{max}} = \arcsin(\hbar^{-1} \cdot (2m \cdot E_{\text{kin}}^0)^{1/2} \cdot |\vec{k}|^{-1})$$

Aus der Bandstruktur ergibt sich, daß die Anregung in der Nähe der Zonengrenze erfolgt. Wir können daher an der (011)-Fläche für $|\vec{k}|$ den Wert der Zonengrenze von $1,68 \text{ \AA}^{-1}$ (32) ansetzen.

Tabelle V.1. gibt Werte für den Winkel α_{max} als Funktion der Überschußenergie an. Diese Werte können nur als oberste Grenze gelten, die Reflexion der Elektronen in der Potentialstufe tritt schon bei kleineren Winkeln auf (Anpassung der Wellenfunktion an eine ebene Welle im Vakuum); die Reflexionskoeffizienten können nur aus der Form der Potentialstufe bei Kenntnis der Wellenfunktion bestimmt werden. Der stärkste Einfluß auf die beobachtete Photoemission sollte von den Zentralgebieten der Austrittskegel kommen.

$E_{\text{kin}}^0 \text{ (eV)}$	$\alpha_{\text{max}}(^{\circ})$
0,25	5,7
0,5	12,4
1,0	17,7
1,5	21,5
2,0	25,4

Tabelle V.1.

V.4. Die Symmetrie der Wellenfunktionen

Auswirkungen auf Photoanregung und Emission von Elektronen

Die Symmetrie der Wellenfunktionen von Anfangs- und Endzustand eines Photoüberganges beschränkt die Anregungsmöglichkeiten in der Bandstruktur. Dabei ergeben sich aus Symmetrieüberlegungen scharfe Polarisationsauswahlregeln für optische Übergänge auf den hochsymmetrischen Achsen der Brillouin-Zone. Liegt der k -Vektor der Wellenfunktionen auf allgemeinen Punkten des k -Raumes, sind keine strengen Auswahlregeln zu erwarten. Der Übergang von einer ausgezeichneten Achse (Ebene) in ihre Umgebung vollzieht sich dabei stetig, so daß bei kleinen Abweichungen des k -Vektors von dieser Achse (Ebene) noch die auf dieser streng gültigen Auswahlregeln überwiegen.

Die Auswahlregeln für die $[011]$ -Achse der Brillouin-Zone sind in Tabelle V.2. angegeben. Die Richtungsangaben für die Polarisationsvektoren beziehen sich auf das in Abb. V.3. eingezeichnete Koordinatensystem. Die $[011]$ -Richtung hat in diesem System die Bezeichnung $\vec{e}_y + \vec{e}_z$, die Richtungen $\vec{e}_x$ und $\vec{e}_y - \vec{e}_z$ liegen parallel zur Oberfläche. In Tabelle V.2. sind die Polarisationsvektoren des Lichtes angegeben, mit denen der Übergang zwischen zwei Bändern der entsprechenden Symmetrien angeregt werden kann. 0 bedeutet, daß der Übergang symmetrieverboten ist. Die zu den Bändern gehörenden Symmetrien sind in der Bandstruktur (Abb.V.4.) eingetragen.

In Abschnitt IV.4. wurde darauf hingewiesen, daß die Probe um die Oberflächennormale nicht drehbar war. Die (011)-Oberfläche besitzt die beiden nicht äquivalenten Richtungen $\vec{e}_x$ und $\vec{e}_y - \vec{e}_z$. Die Probe war in unserem Experiment so orientiert, daß die $\vec{e}_1$ -Richtung (siehe Abschnitt V.3.) etwa einen Winkel von 45° mit jeder dieser beiden Rich -

tungen einschloß. Daher ist in unseren Experimenten eine Unterscheidung der beiden ausgezeichneten Richtungen parallel zur Oberfläche nicht notwendig. Im folgenden genügt daher die Unterscheidung von Polarisationsvektoren parallel und senkrecht zur Oberfläche.

Als ein Beispiel für die in Tab. V.2. dargestellten Auswahlregeln betrachten wir an Hand von Abb. V.4. einen Zweiphotonen-Übergang aus dem besetzten Teil des S_3 -Bandes, das die Fermifläche nahe dem X-Punkt schneidet. Als Zwischenzustand möge ein Zustand auf dem unbesetzten S_3 -Band mit Sattelpunkt im X-Punkt über der Fermienergie dienen. (Auf der S-Achse zeigt dieses Band in X ein Minimum.) Als Endzustand für den Anregungsprozeß wählen wir einen Zustand auf dem Σ_1 -Band in der Nähe der Zonengrenze, über der Vakuumenergie. Der Zweiphotonen-Übergang kann als Folge zweier Einphotonen-Anregungen betrachtet werden. In unserem Beispiel führt der erste der beiden Übergänge von einem Band der Symmetrie S_3 in ein Band gleicher Symmetrie. Aus der Tabelle geht hervor, daß dieser Übergang durch Licht mit Polarisationsvektor in Richtung $\vec{e}_z + \vec{e}_y$, also senkrecht zur Oberfläche angeregt wird (Abb.V.3.). Dieser erste Anregungsschritt kann in der Bandstruktur senkrecht oder mit kleinem k_z -Übertrag unter Energieerhaltung erfolgen. Dies liefert den Beitrag der Singularität im Matricelement. Daneben ist für die Auswertung des Hauptwertintegrals im Matricelement über das Zwischenzustandsband zu integrieren. Die zweite Stufe des Zweiphotonen-Überganges führt von dem Band der Symmetrie S_3 in den Endzustand der Symmetrie Σ_1 (siehe nächster Abschnitt. Aus der Tabelle ergibt sich für diesen Anregungsschritt die Polarisation $\vec{e}_x$, d.h. parallel zur Oberfläche. Beide Schritte sind unter Bruch der k_z -Erhaltung möglich. k -Überträge senkrecht zur Oberfläche führen zu schrägen Übergängen auf der $\Sigma(S)$ -Achse,

der Normalen. Da die Auswahlregeln für sämtliche Übergänge zwischen Bändern der Symmetrien S_3 und S_1 gelten, unabhängig vom k_z -Übertrag, führt sowohl der Beitrag des Hauptwertes, als auch der Singularitäten im Matrixelement (Gleichung 5) zur Polarisationsabhängigkeit $(A_{\parallel} \cdot A_{\perp})^2$. Übergänge der betrachteten Art zeigen daher das beobachtete Verhalten. Eine Diskussion der verschiedenen, über dieses Beispiel hinaus bestehenden Anregungsmöglichkeiten in der Bandstruktur wird im folgenden Abschnitt gegeben.

Der Austritt der im Zweiphotonen-Übergang angeregten Elektronen durch die Oberfläche ist ausschließlich durch Energie und Symmetrie des Endzustandes bestimmt.

Mögliche Endzustände für die Photoelektronen-Anregung liegen im Bereich der verwendeten Anregungsenergien auf den beiden Leitungsbändern der Symmetrien $\Sigma_1(S_1)$ und $\Sigma_3(S_3)$. Die Symmetrie der Endzustandswellenfunktion im Kristall bestimmt die Symmetrieeigenschaften der Wellenfunktion der Elektronen nach Durchtritt durch die Oberfläche im Vakuum. Durch die geringe Überschußenergie der Photoelektronen über dem Vakuumniveau wird die Emission aus den Endzuständen des $\Sigma_3(S_3)$ -Leitungsbandes verhindert:

Emission mit Impulsübertrag durch Addition eines reziproken Oberflächen-Gittervektors ist bei der geringen Energie der Elektronen im Vakuum nicht möglich. Es gilt $\vec{k}_{\parallel} = \vec{p}_{\parallel}$, wobei $\vec{k}_{\parallel}$ die oberflächenparallele Komponente des Wellenvektors im Innenraum, $\vec{p}_{\parallel}$ die entsprechende Komponente im Aussenraum angibt. Unter diesen Umständen ist eine Emission aus den Endzuständen des $\Sigma_3(S_3)$ -Bandes, das bezüglich Spiegelung an der IKWX-Ebene antisymmetrisch ist (Tabelle 5.3.), nicht möglich: Im Vakuum existiert keine mit dem Oberflächengitter kompatible antisymmetrische Wellenfunktion im Bereich der Endenergien unserer Experimente.

Als einziges Leitungsband, das in unseren Experimenten Endzustände für Photoelektronen liefert, kommt daher das totalsymmetrische $\Sigma_1(S_1)$ -Band in Betracht.

	$\Sigma_1(S_1)$	$\Sigma_2(S_2)$	$\Sigma_3(S_3)$	$\Sigma_4(S_4)$
$\Sigma_1(S_1)$	$e_z + e_y$	0	e_x	$e_y - e_z$
$\Sigma_2(S_2)$	0	$e_z + e_y$	$e_y - e_z$	e_x
$\Sigma_3(S_3)$	e_x	$e_y - e_z$	$e_y + e_z$	0
$\Sigma_4(S_4)$	$e_y - e_z$	e_x	0	$e_y + e_z$

Tabelle V.2.

$\Sigma_1(S_1)$	$\Sigma_2(S_2)$	$\Sigma_3(S_3)$	$\Sigma_4(S_4)$	
+	-	-	+	FKWX
+	-	+	-	FKL

Tabelle V.3.

V. 5. Die photoelektrische Ausbeute der (011)-Fläche als Funktion des Lichteinfallswinkels

a) Der Bereich der Oberflächennormalen

Unter Berücksichtigung der Ergebnisse der vorhergehenden Abschnitte soll nun versucht werden, den Verlauf der Photoausbeute der (011)-Fläche (Abb.V.1.) im Bild der Bandstruktur zu deuten. In Abschnitt V.2. wurde festgestellt, daß die Einfallswinkelabhängigkeit der Photoausbeute auf einen Effekt 2.Ordnung hinweist, der durch den Störanteil H_1 (s. Abschnitt V.1.) dann beschrieben werden kann, wenn durch optische Auswahlregeln die Photoanregung auf die Polarisationsvektoren senkrecht und parallel zur Oberfläche beschränkt bleibt. Diese Einschränkung gilt, wie in Abschnitt V.4. festgestellt wurde, exakt für die $\Sigma(S)$ -Richtung der Bandstruktur, die Oberflächennormale der (011)-Fläche. Sofern das Gebiet im k-Raum, aus dem die beobachteten Photoelektronen stammen, nur wenig von der [011]-Richtung abweicht, können wir die auf dieser Richtung geltenden Auswahlregeln anwenden und versuchen, die nahezu reine $(A_{||} \cdot A_{\perp})^2$ -Abhängigkeit der Ausbeute zu erklären. Die notwendige Einschränkung auf die nächste Umgebung der Normalen ist für kleine Anregungsenergien durch den Austrittskegel der Photoelektronen gegeben. Höhere Anregungsenergien führen zu zunehmender Vergrößerung des Austrittskegels und damit zu zunehmender Lockerung der Auswahlregeln. Insbesondere für die höchste in unseren Experimenten erreichbare Photonenenergie von 3,3 eV, das entspricht einer Anregungsenergie von 6,6 eV, sollte die Einschränkung durch den Austrittskegel allein nichtmehr ausreichen. Die gemessene Ausbeuteverteilung stimmt aber mit der bei 2,75 eV gemessenen im Rahmen der Fehlergrenzen überein.

In Abschnitt V.1. wurde die Zweiphotonen-Anregung durch den Störanteil H_1 unter dem Gesichtspunkt der k-erhaltenden Anregung im Gitterpotential und der Anregung im Bereich der Oberfläche unter Bruch der $k_{\perp}$ -Erhaltung diskutiert.

Unter k- Erhaltung im periodischen Gitterpotential sind die Verhältnisse außerhalb der Resonanz denen im freien Atom formal ähnlich:

Die Summation über die Zwischenzustände im Matrixelement geht in eine Summe über die Beiträge der verschiedenen Bänder über. Die Beiträge der Bänder stammen jeweils von Zuständen mit k-Vektoren $\vec{k}_i + \vec{q}$ mit den Wellenvektoren $\vec{k}_i$ des Anfangszustandes und $\vec{q}$ der Lichtwelle. Als Endzustände sind nur solche auf dem Σ_1 -Leitungsband geeignet, wie sich aus Symmetrieüberlegungen (Abschnitt V.4.) ergibt. Es genügt daher bei k-erhaltender Anregung Übergänge in dieses Band zu betrachten. Abb. V.4. zeigt den Ausschnitt der Bandstruktur entlang der $\Sigma(S)$ -Achse. k-erhaltende Übergänge mit $2\text{E}_{\text{F}} \pm 6,6 \text{ eV}$ sind nur in direkter Nähe der Zonengrenze, d.h. des K-Punktes, möglich. Als Anfangsniveaus kommen hier Zustände mit den Symmetrien Σ_2 und Σ_4 in Frage. Resonante Anregungen, die zu einer wesentlichen Erhöhung der Ausbeute führen könnten, treten nicht auf. Als Zwischenzustände können die Bänder der Symmetrien $\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3, \Sigma_4$ dienen. Die Photoanregung muß sich als Summe aus diesen Beiträgen zusammensetzen. Auswertung der Übergänge nach den Auswahlregeln zeigt stets starke Anteile von Anregungen, die in beiden Schritten durch die zur Oberfläche parallele Feldstärke-Komponente erzeugt werden. Eine Übereinstimmung mit dem experimentellen Ergebnis ist daher aus diesem Modell nicht zu erkennen.

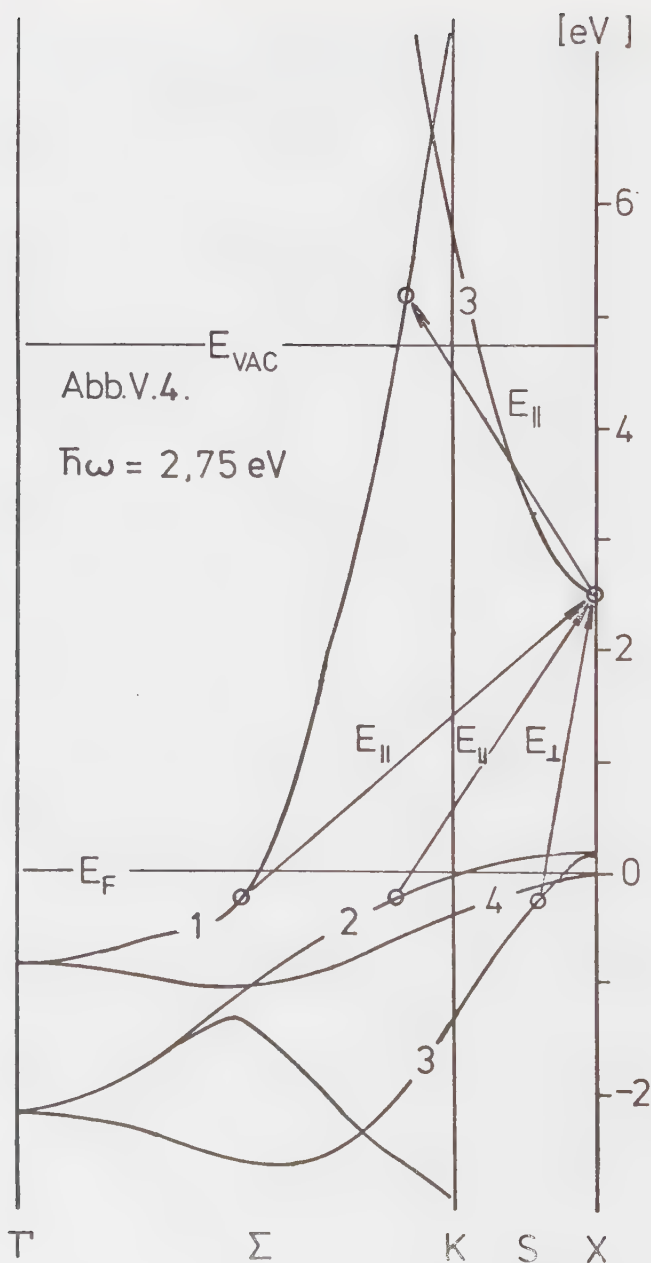
Läßt man Übergänge im Oberflächenbereich zu, treten unter Bruch der $k_{\perp}$ -Erhaltung resonante Übergänge auf, d.h. solche mit Zwischenzuständen in der Mitte zwischen Anfangs- und Endniveau. Hier ist daher zusätzlich zu den Beiträgen des Hauptwertsintegrals eines Bandes ein Beitrag

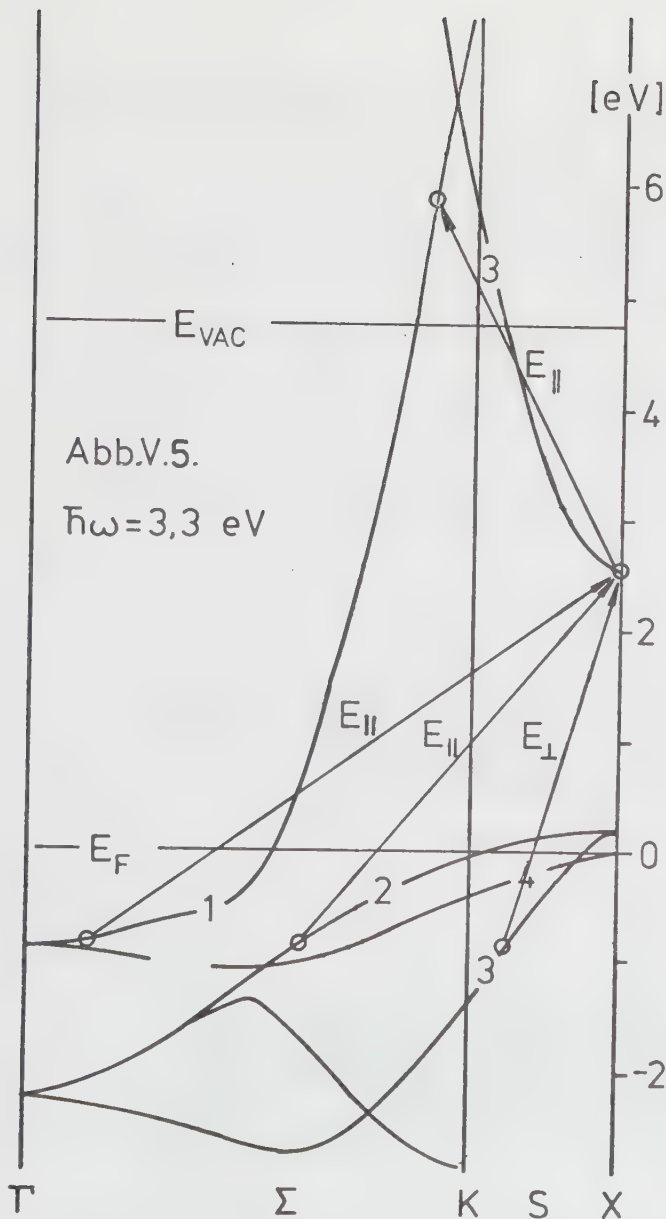
von den Resonanzen in Gleichung 5 (Abschnitt V.1.) zu erwarten. Gleichung 6 zeigt, daß Singularitäten des Matricelementes für den Resonanzanteil dann auftreten, wenn folgende Bedingung erfüllt ist:

$$d/d \mathbf{k}_\perp (E_j, \vec{k}_{i_h} \pm \vec{q}_h + \vec{k}_\perp) = 0$$

Tritt also der Fall ein, daß die Zwischenzustände für einen resonanten Übergang an einer Stelle des Zwischenbandes liegen, an der die Gruppengeschwindigkeitskomponente senkrecht zur Oberfläche verschwindet, dann ist zu erwarten, daß diese Übergänge sowohl die Beiträge des Hauptwertintegrals, als auch andere resonante Anregungen über Gebiete hoher Gruppengeschwindigkeit normal zur Oberfläche, weit überwiegen. In der Darstellung der Bandstruktur auf der Oberflächennormalen, Abbildungen V.4. und V.5. zeichnen sich diese Gebiete verschwindender Gruppengeschwindigkeit senkrecht zur Grenzfläche durch eine horizontale Tangente des Zwischenbandes aus.

Als Leitungsbänder, die im Bereich der für resonante Übergänge notwendigen Energien über der Fermienergie Zustände liefern, kommen die Bänder der Symmetrien Σ_1 und S_3 in Frage. Die Bedingung für das Auftreten einer starken Überhöhung des Resonanzanteiles erfüllt nur das S_3 -Band in seinem Sattelpunkt in der direkten Umgebung des X-Punktes und im X-Punkt. Im Rahmen der Diskussion der Verhältnisse bei der Zweiphotonen-Photoanregung des Abschnittes V.1. liegt es daher nahe, das experimentell gefundene und mit Hilfe der Fresnelgleichungen auf die Polarisationsabhängigkeit $(\vec{A}_h \cdot \vec{A}_\perp)^2$ zurückgeführte Verhalten (Abschnitt V.2.) durch Übergänge zu erklären, die als Zwischenzustand für eine resonante Anregung die Umgebung des X-Punktes der Brillouinzone auf dem Leitungsband der Symmetrie S_3 verwenden.





In den Abbildungen V.4. und V.5. sind die möglichen Übergänge zu einem Endzustand auf dem Σ_1 -Band für die Photonenenergien 2,75 eV (V.4.) und 3,3 eV (V.5.) eingetragen. Gleichzeitig ist zu jedem der nicht k-erhaltenden, daher schrägen Übergänge die aus den Auswahlregeln der Tabelle V.2. zu erhaltende Polarisationskomponente des anregenden Lichtes angegeben. Der Übergang $\Sigma_4 \rightarrow S_3$ ist verboten und deshalb nicht eingezeichnet. Die Zweiphotonenübergänge aus den Bändern der Symmetrien Σ_1 und Σ_2 über das S_3 -Band in den Endzustand auf dem Σ_1 -Band lassen eine Polarisationsabhängigkeit wie $(A_{\parallel})^4$ erwarten. Der Übergang aus dem S_3 -Band :

$$S_3 \rightarrow S_3 \Sigma_1$$

zeigt einzig das beobachtete Verhalten wie $(A_{\parallel} \cdot A_{\perp})^2$.

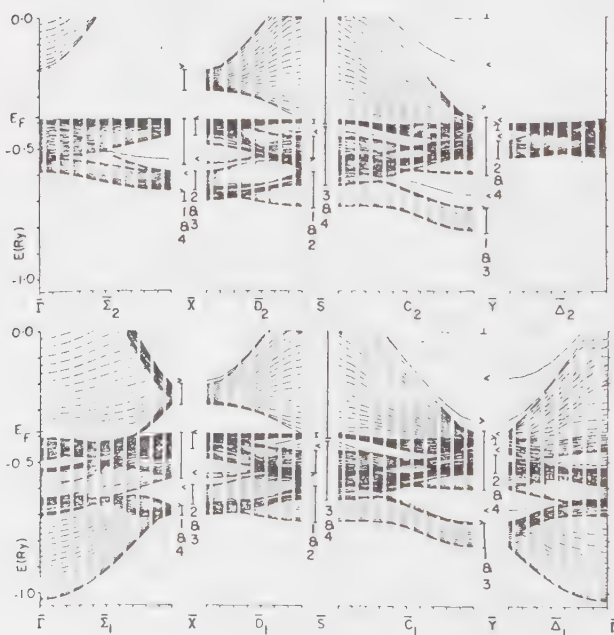


Abb. V.6.
Majoritätsspin-Bänder
für eine 47-lagige Ni-
(011)-Schicht nach (33),
in der Oberflächen-
Brillouin-Zone.

b) allgemeine Punkte der Brillouin-Zone

In Abschnitt V.3. ist die Ausdehnung des Gebietes im k -Raum abgeschätzt worden, aus dem Elektronen nach einem Zweiphotonen-Anregungsprozeß in unseren Experimenten unter Erhaltung der $k_{\parallel}$ -Komponente des Wellenvektors in das Vakuum austreten können. Tabelle V.1. zeigt, daß schon bei geringen Überschußenergien der Photoelektronen relativ große Winkelbereiche zur Emission beitragen können. Aus diesem Grunde ist eine Betrachtung der Anregungen allein auf der Oberflächennormalen nicht ausreichend.

In der vorangegangenen Diskussion der Anregungen auf der Normalen sind wir von der Volumenbandstruktur des paramagnetischen Ni ausgegangen. Die Möglichkeit indirekter Übergänge im Bereich der Oberfläche wurde dabei qualitativ eingeführt: Photoanregungen mit $k_{\perp}$ -Übertrag parallel zur Oberflächennormalen wurden zugelassen, wobei keine Aussage über die Wahrscheinlichkeit derartiger Übergänge gemacht werden können. Darüberhinaus werden Veränderungen der Bandstruktur im Bereich der Grenzfläche nicht berücksichtigt. Zur exakten Behandlung des Problems wäre eine Interpretation an Hand einer berechneten Oberflächenbandstruktur für die Ni-Oberfläche notwendig. Da eine solche nicht existiert, werden wir auch im folgenden die Interpretation der Anregungen an allgemeinen Punkten nur sehr qualitativ durchführen können.

Die in Abb. V.6. wiedergegebene projizierte Bandstruktur (33) zeigt den Verlauf der Majoritätsspin-Bänder des ferromagnetischen Ni auf den hochsymmetrischen Achsen der Oberflächen- Brillouin-Zone. Da für den paramagnetischen Zustand von Ni keine projizierte Bandstruktur für die (011)-Fläche zur Verfügung steht, werden wir den

Verlauf der Bänder an Hand dieser Projektion und der Volumenbandstruktur Abb.V.2. interpretieren.

Die Gebiete, die in Abb.V.6. von Linien durchzogen sind, geben die Energiebereiche an, in denen zu dem jeweiligen $k_{\parallel}$ -Vektor in der Brillouin-Zone Energieeigenwerte des Hamiltonoperators existieren.

Photoanregungen, die im Bild der Volumenbandstruktur auf der Oberflächennormalen schräg verlaufen (Abb.V.4.), sind in diesem Bild senkrechte Übergänge zu festem $k_{\parallel}$ -Vektor; durch die Projektion aller Bänder senkrecht auf die Oberfläche ist der Möglichkeit eines Bruches der $k_{\perp}$ -Erhaltung Rechnung getragen.

In der Abb.V.6. finden wir auf der $\bar{\Sigma}$ -Achse der 2-dimensionalen Zone ein Band der Symmetrie $\bar{\Sigma}_2$, mit Minimum über der Fermienergie, das durch Projektion des Bandes mit der Symmetrie $\Sigma_3(S_3)$ auf der Oberflächennormalen entsteht. Das Minimum dieses Bandes im $\bar{\Gamma}$ -Punkt, der Projektion der $\Sigma(S)$ -Achse, stellt den in Abb.V.4. und V.5. eingezeichneten resonanten Zwischenzustand im Minimum des S_3 -Bandes dar. Weitere Zwischenzustände mit verschwindender Gruppengeschwindigkeitskomponente senkrecht zur Oberfläche befinden sich am Rand des $\bar{\Sigma}_2$ -Bandes: Die ΓX -Achse der Brillouin-Zone ist 4-zählige Symmetrieachse. Während für Energiewerte über dem Sattelpunkt des S_3 -Bandes die Gruppengeschwindigkeit für den in Abb.V.4. widergegebenen Fall in Richtung der S -Achse, also der Oberflächennormalen, liegt, muß die Normalkomponente für die um 90° gedrehte S -Achse verschwinden. Diese Zustände bilden gerade den Rand der Projektion des S_3 -Bandes. Auf der $\bar{A}$ -Achse fällt das zu S_3 kompatible Band vom $\bar{\Gamma}$ -Punkt aus steil ab (ΓX -Richtung der Volumenbandstruktur Abb.V.2.). Es fällt daher bei den Anregungsenergien in unseren Experimenten bereits bei kleinen Abweichungen vom $\bar{\Gamma}$ -Punkt als Zwischenzustand aus. In der Abb.V.6. ist dieses Band von der Projektion des zu $\Sigma_1(S_1)$ kompatiblen

Bandes überdeckt.

Die Zwischenzustände auf der Begrenzung des $\bar{\Sigma}_2$ -Bandes sind bei den Photonenenergien in unseren Experimenten nur in direkter Nähe des $\bar{\Gamma}$ -Punktes erreichbar. Dafür sorgt das steile Ansteigen des Bandes (Abb.V.4. und V.6.). Für die resonanten Zweiphotonen-Übergänge tritt deshalb eine starke Einschränkung des Anregungsgebietes im k-Raum um die Oberflächennormale ein. Diese Einschränkung ist eine notwendige Voraussetzung für die Anwendbarkeit der Auswahlregeln der $\Sigma(S)$ -Achse. Wir nehmen an, daß sie im Rahmen der Meßgenauigkeit, mit der die $(A_{\parallel} \cdot A_{\perp})^2$ -Abhängigkeit der Ausbeute festgestellt wurde, in diesem Bereich ausreicht.

Wir stellen noch einmal die auf der Σ -Achse gefundenen Zweiphotonen-Übergänge mit der Polarisationsabhängigkeit zusammen:

$$\begin{array}{ll} \Sigma_1 \rightarrow S_3 \rightarrow \Sigma_1 & \text{Polarisation: } A_{\parallel}^4 \\ \Sigma_2 \rightarrow S_3 \rightarrow \Sigma_1 & A_{\parallel}^4 \\ S_3 \rightarrow S_3 \rightarrow \Sigma_1 & (A_{\parallel} \cdot A_{\perp})^2 \end{array}$$

Die beobachtete Polarisationsabhängigkeit entspricht der des S_3 - S_3 - Σ_1 -Überganges. Der notwendige $k_{\perp}$ -Übertrag zur Anregung der ersten Stufe dieses Überganges ist wesentlich kleiner, als für die beiden anderen Anregungen (siehe Abb.V.4. und V.5.). Gehen wir davon aus, daß auch an der Oberfläche Übergänge mit geringem $k_{\perp}$ -Übertrag wahrscheinlicher sind, als solche mit großem, können wir ein Übergewicht dieses Beitrages erwarten. Daß für Übergänge aus dem Σ_1 -Band wesentlich größere k-Überträge benötigt werden, ergibt sich aus seiner Form auf der Σ -Achse. Besetzte Zustände dieses Bandes finden sich erst in größerer Entfernung vom X-Punkt. Beim Abweichen von der Σ -Achse ist keine wesentliche Änderung dieses Verhaltens zu erwarten. Für das S_2 -Band

ergibt sich eine ähnliche Einschränkung durch die Form des Bandes: In der Nähe des X-Punktes liegt dieses Band über der Fermifläche und liefert daher keine Anfangszustände für die Photoemission. Abb.V.2. zeigt, daß das S_2 -kompatible Band auf der ganzen Z-Achse und auf der S-Achse unbesetzt ist. Das tiefere der beiden S_3 -Bänder ist im Gegensatz dazu bereits in geringem Abstand vom X-Punkt wegen seines steilen Abfallens unter die Fermifläche besetzt. Es ist daher als Anfangszustand für resonante Anregungen mit kleinem k_L -Übertrag als einziges geeignet.

Darüberhinaus sind auf diesem Band Ausgangszustände zu finden, von denen aus eine Anregung in die Zustände verschwindender Gruppengeschwindigkeitskomponente senkrecht zur Oberfläche auf dem oberen S_3 -Band ohne zusätzlichen k_L -Übertrag, also in der Volumenbandstruktur senkrecht, möglich ist. Anregungen aus dem besetzten Teil des S_3 -Bandes in das unbesetzte S_3 -Band sind daher für sämtliche k_L -Überträge in einem Intervall $0 \leq k_L \leq k_{L\max}$ möglich, wenn man die Existenz eines maximalen k_L -Übertrages annimmt. Diese Möglichkeit kleiner k -Überträge, sogar senkrechter Übergänge zeichnet den S_3 - S_3 -Übergang vor allen in der Bandstruktur, Abb.V.4. und V.5., eingezeichneten Übergängen in der ersten Stufe der Zweiphotonen-Übergänge aus.

V.6. Der Zweiphotonen-Photoeffekt an der (111)-Fläche

Abb.V.6. zeigt die Photoausbeute aus einer (111)-Oberfläche als Funktion des Lichteinfallswinkels für p- und s-polarisiertes Licht. Die Photoausbeute für s-Polarisation wird durch den Verlauf der gestrichelten Linie sehr gut wiedergegeben. Die Kurve wurde aus den Fresnel-Gleichungen (Abschnitt V.2.) berechnet. Die strichpunktierte Kurve gibt den Verlauf der Photoausbeute, die durch die zur Oberfläche parallele Komponente p-polarisierten Lichtes angeregt wird, wieder; die durchgezogene interpoliert die Meßpunkte: Ihr Verlauf ist gekennzeichnet durch hohe Emission bei senkrechtem Lichteinfall und schwaches Anwachsen der Photoemission mit Erhöhung des Lichteinfallswinkels bis ca. 50° . Sie weicht bei höheren Einfallswinkeln zunehmend von dem Verlauf der A_{11}^V -Kurve ab. In der Photoausbeute an der (111)-Oberfläche überlagern sich offensichtlich Einflüsse beider Komponenten des Vektorpotentials der p-polarisierten Lichtwelle.

In Abschnitt IV.5. wurde bereits darauf hingewiesen, daß die Gesamtausbeute der (111)-Oberfläche wesentlich unter der der sauberen (011)-Oberfläche lag. Die Energieverteilungskurve der (111)-Fläche ist in Abb.IV.19. wiedergegeben worden. Als charakteristisches Merkmal wurde für sämtliche Energieverteilungsmessungen an dieser Oberfläche die Breite der Kurven gleich der Differenz zwischen der Anregungsenergie $2\hbar\omega$ und der Austrittsarbeit, ca. 5,2 eV, gefunden.

Eines der Hauptprobleme der Probenpräparation an der (111)-Fläche in unseren Experimenten lag vermutlich in den mikroskopischen

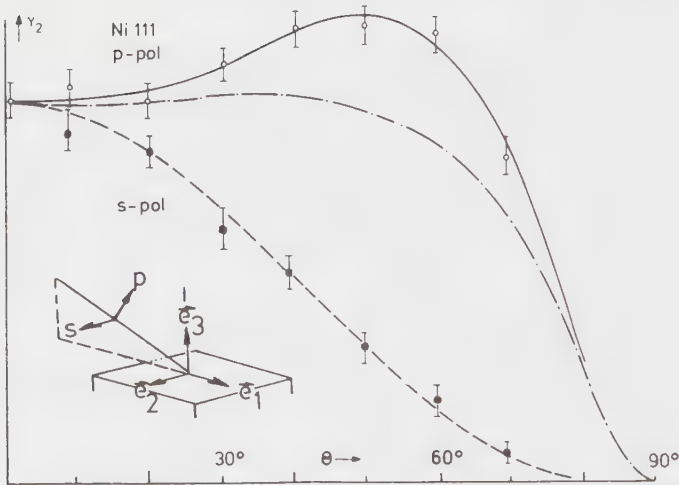


Abb.V.7.

Photoelektrische Ausbeute des Zweiphotonen-Photoeffektes Y_2 einer sauberen Ni (111)-Oberfläche bei einer Photonenenergie $\hbar\omega = 3,2$ eV für p-polarisiertes Licht (o) und s-polarisiertes Licht (•).

Aus den Fresnel-Gleichungen berechnete Ausbeute als Funktion des Einfallswinkels bei Anregung des Zweiphotonen-Photoeffektes mit Licht der Photonenenergie 3,2 eV:

--- p-polarisiert, $Y_2 \sim E_1^4$

--- s-polarisiert, $Y_2 \sim E_2^4$.

— Interpolation der Meßpunkte für p- Polarisation.

Rauhigkeiten der Oberfläche (Abschnitt IV.3.):

Mit zunehmend besserer Präparation der Oberfläche, d.h. nach mehreren Reinigungs- und Glühbehandlungen, sank die an dieser Oberfläche erzielbare Photoausbeute. Gleichzeitig nahm der Anteil der Photoemission ab, der in Abb.V.7. zu der Erhöhung der Ausbeutekurve über die $A_{\parallel}^4$ -Kurve für p-polarisiertes Licht führt. Trifft der Laserstrahl andererseits eine Rauigkeit auf der Oberfläche, was an der Veränderung des an der Probe reflektierten Strahles zu erkennen ist, steigt die Photoausbeute drastisch an.

Der Einfluß von Oberflächenrauigkeiten kann sich sowohl auf die Anregung der Photoelektronen, als auch auf deren Durchtritt durch die Oberfläche auswirken:

Die Rauigkeit kann im Anregungsprozeß den k-Übertrag liefern, der zu einer resonanten Anregung notwendig ist. Sie kann ebenso Elektronen, die mit großem k -Vektor angeregt worden sind, in den Austrittskegel streuen und somit als Photoelektronen beobachtbar machen. Da diese Effekte mit abnehmender Rauigkeit der Probe weniger wirksam werden, ließe sich daraus die Abnahme der Emission im Verlauf der Experimente erklären.

Aufklärung des Einflusses der Oberflächenrauigkeit in den Experimenten wäre nur bei Messung der mikroskopischen Rauigkeit möglich. In unseren Experimenten waren hierfür die Voraussetzungen nicht gegeben.

Die Λ -Achse in Abb.V.3. gibt die Normalenrichtung der (111)-Oberfläche wieder. Der Verlauf der Bänder auf dieser Achse (Abb.V.2.) zeigt, daß in der direkten Umgebung der Oberflächennormalen kein Zwischenzustand existiert, der hier einen resonanten An-

regungsprozeß bewirken könnte. Im Bereich der Normalen ist daher eine Photoanregung nur über den wenig effektiven Mechanismus der nichtresonanten Übergänge möglich. Das Minimum des Leitungsbandes, das die Endzustände liefert, liegt im L-Punkt ca. 6 eV über dem Fermi-niveau. Die Photoanregung sollte in diesem Gebiet daher erst bei etwa 6 eV einsetzen. Energieverteilungskurven der Photoelektronen aus einem derartigen Übergang sollten ein Maximum ca. 0,8 eV über dem Vakuumniveau zeigen, darunter bis zum Vakuumniveau keine Photoemission.

Die Q-Achse in Abb.V.4. verbindet den L-Punkt im Zentrum des Sechsecks auf der Oberfläche der Brillouin-Zone (Abb.V.3.) mit einem seiner Eckpunkte W. Der Verlauf der Bänder auf dieser Achse gibt ihr Verhalten bei seitlichem Abweichen des k-Vektors von der Oberflächennormalen wieder. Eine Interpolation der Bänder (34) auf der Sechseckfläche läßt erwarten, daß der Verlauf der Bänder um die Λ -Achse als Symmetrieachse im wesentlichen durch ihren Verlauf auf der Q-Achse wiedergegeben wird. Wir werden daher die Verhältnisse auf der Q-Achse stellvertretend für die gesamte Sechseckfläche ansehen.

Auf der Q-Achse steigt ein Leitungsband von der Fermienergie aus dem L-Punkt nahezu geradlinig auf, das Zwischenzustände für einen resonanten Übergang in die Endzustände bei einer Anregungsenergie über 7 eV unter k-Erhaltung im Volumen bietet. In unseren Experimenten ist diese Anregungsenergie nicht zu erreichen, so daß der Einfluß dieses Überganges ausgeschlossen werden kann.

Abb.V.8. zeigt das Ergebnis einer Berechnung der projizierten Bandstruktur nach Bross und Marschall (35). Die Bereiche, in denen Energiezustände zu den jeweiligen $k_{\parallel}$ -Vektoren existieren, sind senkrecht

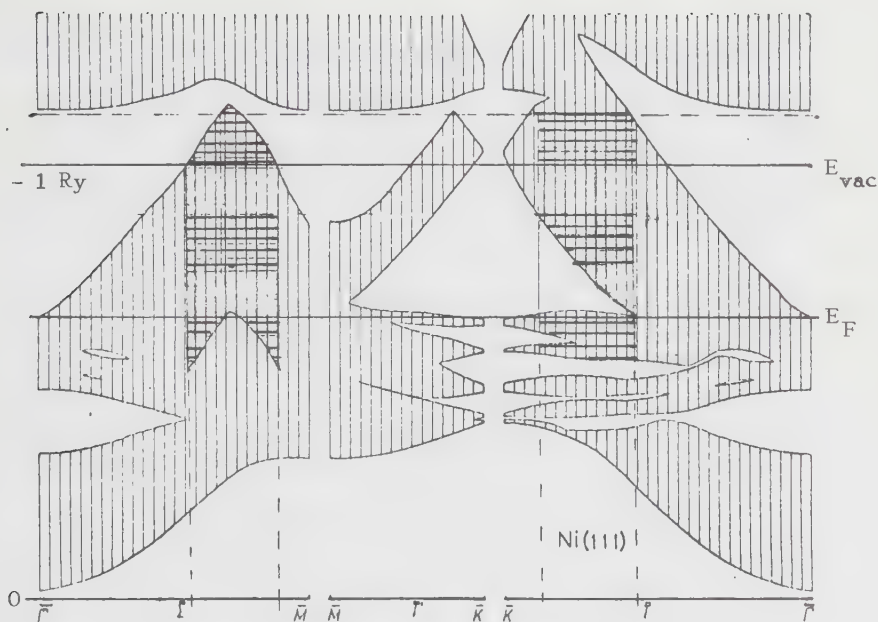


Abb.V.8.

Projizierte Bandstruktur für die Ni (111)-Oberfläche nach (35).
senkrecht schraffierte Bereiche: Energiebereiche, in denen elektronische Zustände mit der jeweiligen Parallelkomponente des Wellenvektors existieren.

Senkrecht schraffierte Bereiche: Energiebereiche, in denen mögliche Anfangs-, Zwischen- und Endzustände für eine resonante Zweiphotonen-Photoanregung bei 3,3 eV Photonenenergie liegen.

schraffiert. Zusätzlich sind jene Bereiche durch horizontale Schraffur gekennzeichnet, in denen resonante Übergänge bei einer Photonenenergie von 3,3 eV, das entspricht der höchsten Photonenenergie in unseren Experimenten, möglich sind. Diese Übergänge treten stets bei relativ großen $k_{\parallel}$ -Vektoren auf. In Abb.V.9. wurde dieses Gebiet in der Oberflächen-Brillouin-Zone skizziert. Gleichzeitig ist die äußere Begrenzung des Austrittskegels der Photoelektronen eingetragen, wie sie sich mit der Austrittsarbeit aus der Gleichung, die im vorhergehenden Abschnitt angegeben wurde, berechnet. Diese Abbildung zeigt, daß selbst unter Bruch der $k_{\perp}$ -Erhaltung im Bereich der Oberfläche nach der Bandstruktur ein Austritt der Elektronen, die resonant angeregt wurden, unter $k_{\parallel}$ -Erhaltung nicht möglich ist. Abb.V.8. zeigt, daß in den Bereichen außerhalb des Austrittskegels Leitungsbandzustände, die als Zwischen- und Endzustände für resonante Anregungen für Anregungsenergien bis herab zu 5 eV dienen können, existieren.

Während also im Zentrum des Austrittskegels in der nächsten Umgebung des L-Punktes nichtresonante Zweiphotonen-Übergänge in der Bandstruktur erst über 6 eV Anregungsenergie möglich sind, treten resonante Oberflächenübergänge bereits bei kleineren Energien außerhalb des Austrittskegels auf.

Die an der (111)-Fläche gemessenen Energieverteilungskurven zeigen stets Photoelektronen mit Energien bis zum Vakuumniveau. Ein ähnliches Problem tritt in der Einphotonen-Photoemission an dieser Fläche auf: Himpel, Knapp und Eastman (36) bestimmen die Lage des L_1 -Punktes, des Leitungsbandminimums im L-Punkt, zu 5,9 eV. Auch diese Lage erklärt nicht die beobachtete Photoemission unterhalb dieser Grenze. Die Autoren interpretieren diese Emission als indirekte Anregung in Vakuum-Wellenfunktionen als Endzustände unterhalb des L_1 -Punktes.

Die indirekten Übergänge, die zu dieser Anregung führen können, treten im Bereich der Oberfläche unter Bruch der $k_{\perp}$ -Erhaltung auf.

Die in unseren Experimenten beobachtete starke Empfindlichkeit der Photoemission an dieser Fläche auf die Präparationsbedingungen wurde zu Beginn dieses Abschnittes mit der Oberflächenrauigkeit in Verbindung gebracht. Oberflächenrauigkeiten können sowohl im Anregungsprozeß an der Oberfläche zusätzliche $k_{\parallel}$ -Überträge liefern, als auch den zum Austritt eines Elektrons benötigten $k_{\parallel}$ -Übertrag.

Bei Einflüssen der Oberflächenrauigkeit ist stets ein großes Gebiet im k -Raum zu berücksichtigen, in dem die Photoanregung erfolgen kann. Eine Beschränkung um den L -Punkt, wie sie zur Anwendung der Auswahlregeln der 4-Achse notwendig ist, ist hier nicht möglich. Eine Interpretation der Polarisationsabhängigkeit der Photoausbeute an der (111)-Fläche muß demnach hier ein Gebiet von mindestens der Größe des Austrittskegels berücksichtigen. Dabei ist zu erwarten, daß der Einfluß der Randgebiete des Austrittskegels nicht kleiner ist, als der zentraler Gebiete.

Unter diesen Bedingungen können die optischen Übergänge in der Hauptsache an allgemeinen Punkten der Brillouin-Zone stattfinden. An diesen Punkten sind keine scharfen Symmetrierauswahlregeln zu erwarten: Sowohl die Parallelkomponente des Vektorpotentials $\vec{A}_{\parallel}$, als auch die Normalkomponente $A_{\perp}$ tragen hier gleichermaßen zur Anregung bei. Die genauen Verhältnisse der Anregungswahrscheinlichkeiten durch beide Komponenten des $\vec{A}$ -Feldes lassen sich ohne ein genaues Modell der Vorgänge nicht bestimmen. Wie die Experimente zeigen, treten je nach Präparation verschiedene Bei-

träge auf. Die beobachtete Form der Ausbeutekurve als Summe der Beiträge beider Komponenten des Vektorpotentials steht daher im Einklang mit der Annahme einer Anregung an allgemeinen Punkten der Zone.

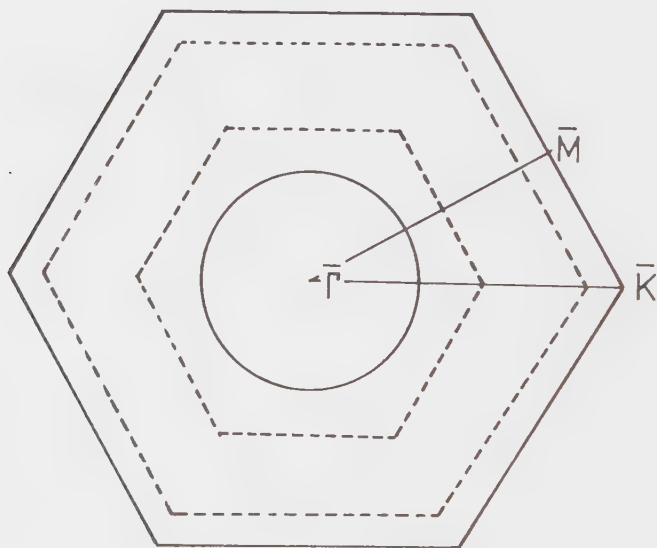


Abb.V.9.

Die Oberflächen-Brillouin-Zone der Ni (111)-Oberfläche. Die beiden gestrichelten Linien schließen das Gebiet der Zone ein, in dem nach der projizierten Bandstruktur in Abb.V.8. resonante Zweiphotonen-Photoanregungen bei 3,3 eV Photonenenergie auftreten können. Der durchgezogene Kreis gibt den Rand des Austrittskegels zur selben Photonenenergie an (s. Abschnitt V.3.).

VI

Anhang

Adsorption von CO auf Ni (111)

In den Zweiphotonen-Photoemissionsexperimenten wurde das Licht des Farbstofflasers durch ein Objektiv auf die Oberfläche der Probe fokussiert. Die hohe Leistungsdichte im Fokus des Strahles war notwendig, um die Photoemission anzuregen. Die schnellsten Photoelektronen haben im Zweiphotonen-Experiment die Energie $2\hbar\omega - \phi$, wobei ϕ die Austrittsarbeit der Probe angibt. Legt man die Probe auf genügend hohes positives Potential, so werden die Elektronen am Verlassen der Probe gehindert, das Photosignal verschwindet. Dieses Verhalten wurde erwartungsgemäß an den sauberen Oberflächen und bei Experimenten an Sauerstoff-bedeckten Oberflächen beobachtet.

Nach Adsorption von CO an der Ni-Oberfläche überlagert sich dem auf diese Weise identifizierbaren Photosignal eine Komponente, die mit dem Lichtblitz korreliert ist und selbst durch Gegenspannungen bis zu 10^3 V an der Probe nicht zum Verschwinden gebracht werden kann. Abb. VI .1. zeigt die gemessene Signalamplitude als Funktion der angelegten Gegenspannung für eine saubere Ni(111)-Oberfläche und eine Oberfläche nach Adsorption von weniger als einer Monolage CO. Die bei hohen Gegenspannungen zurückbleibende Signalamplitude verändert sich nicht, wenn der Strahl defokussiert wird, anders als das Zweiphotonen-Signal, das beim Defokussieren abnimmt. So wird bei direkter Beleuchtung der Probe durch den unfokussierten Laserstrahl nur noch das von der Leistungsdichte unabhängige Signal beobachtet.

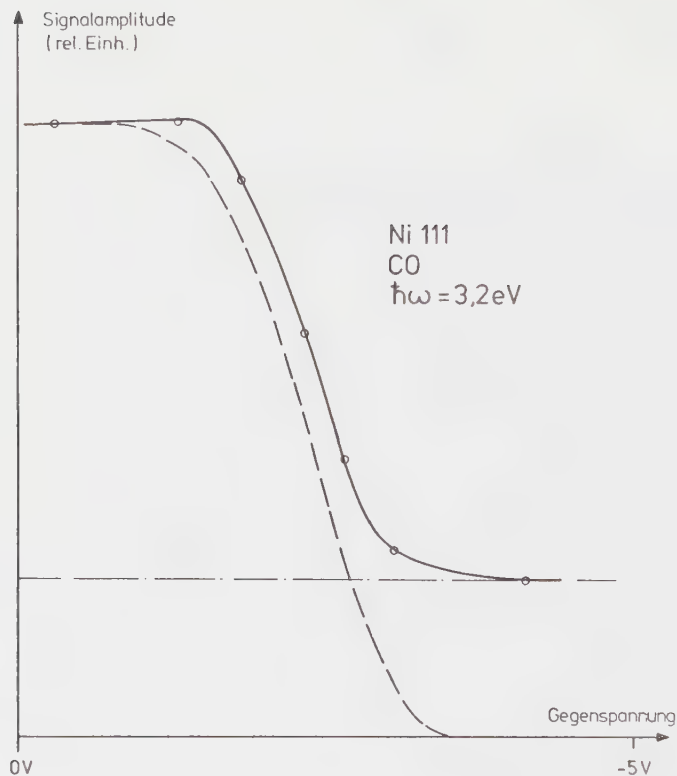


Abb. VI .1.

Signalamplitude am Ausgang des Vorverstärkers als Funktion der Retardierungsspannung zwischen Probe und Kollektor.

- a) --- Gegenspannungskurve in einem Zweiphotonen-Photoemissionsexperiment an einer sauberen Ni (111)-Oberfläche.
- b) ——— Gegenspannungskurve in einem Zweiphotonen-Photoemissionsexperiment nach Adsorption von CO auf der frisch gereinigten Oberfläche.
- c) -.-.-.- Gegenspannungskurve nach Defokussieren des Laserstrahles: Das Zweiphotonen-Photoemissionssignal verschwindet, die von der Gegenspannung unabhängige Signalkomponente bleibt unverändert.

Ein Ladungstransport im Vakuum scheidet als Ursache für dieses Signal aus:

1. Durch das Anlegen hoher Gegenspannungen zwischen Probe und Gegenelektrode müßte ein Elektronenstrom zwischen Probe und Umgebung unterdrückt werden.
2. Die Signalamplitude weist die gleiche Polarität auf, wie sie in den Photosignalen beobachtet wird. Positive Ladungsträger, die im Laserblitz die Probe verlassen, würden durch positives Potential der Probe daran nicht gehindert. Sie würden aber zu einem Signal von umgekehrter Polarität führen.
3. Photoelektronen, die etwa durch Streulicht aus der Umgebung der Probe ausgelöst werden, können bei positiver Vorspannung der Probe diese erreichen, sie würden aber zu einem Signal umgekehrter Polarität führen.
4. Positive Ladungsträger, die in der Umgebung der Probe ausgelöst werden, würden zu der beobachteten Polarität des Signals führen, wenn sie die Probe erreichten. Die positive Vorspannung der Probe verhindert jedoch diesen Vorgang.
5. Desorption von negativen Ionen von der Oberfläche der Probe würde zu der beobachteten Polarität führen, kann aber durch die Gegenspannung verhindert werden.
6. Die Einwirkung des Laserlichtes auf das Adsorbat könnte zu einer Desorption von Neutralteilchen führen. Desorption neutraler CO-Moleküle würde zu einer Senkung der Austrittsarbeit der Probe führen. Ein dadurch verursachtes Signal wäre äquivalent mit einer Abnahme negativer Ladung vor der Oberfläche, würde also zu einem Signal umgekehrter Polarität führen.

Darüberhinaus würde eine Desorption von geladenen wie neutralen Adsorbatmolekülen zu einer Abnahme des Signals während des Ex-

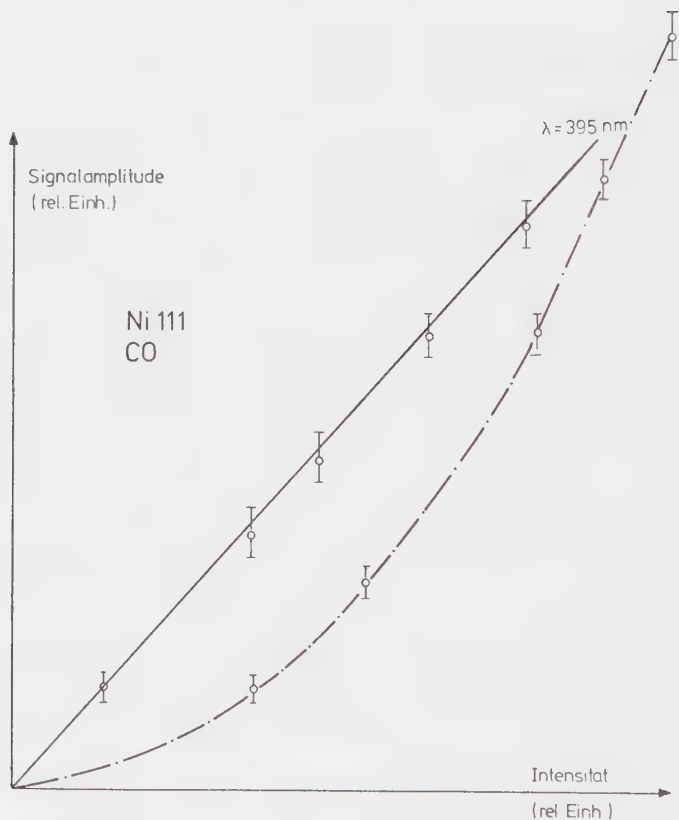


Abb.VI .2.

Signalamplituden am Ausgang des Vorverstärkers als Funktion der Laserintensität:

- a) —.—.—Typisches Zweiphotonen-Photoemissionssignal, quadratische Intensitätsabhängigkeit.
- b) — Die von der Retardierungsspannung unabhängige Signal-
komponente nach Adsorption von CO auf der Oberfläche
zeigt im Gegensatz zu a) einen linearen Intensitätsverlauf.

perimentes führen. Ein derartiges Verhalten wurde selbst nach längerer Lichteinwirkung nicht beobachtet.

Thermische Effekte auf der Probenoberfläche können ebenfalls ausgeschlossen werden, da das Signal nicht von der Größe der beleuchteten Fläche abhing.

Die Unabhängigkeit der Signalamplitude von der Größe der beleuchteten Probenfläche liefert einen weiteren Beweis dafür, daß das Signal nicht durch einen Photoeffekt entstehen kann;

Die Anregung von Elektronen aus der CO- bedeckten Ni-Oberfläche erfordert aufgrund der Austrittsarbeitserhöhung durch die Adsorption (37) mindestens eine Anregungsenergie von 6,5 eV. Diese Anregungsenergie könnte nur durch einen nichtlinearen Prozeß übertragen werden, der aber mindestens quadratisch von der Lichtleistung abhängen würde. Die Unabhängigkeit von der Größe der beleuchteten Fläche läßt aber auf einen linearen Effekt schließen. Daß der Anregungsprozeß, der zu dem beobachteten Signal führt, mit der Absorption eines Photons verknüpft ist, zeigt die Intensitätsabhängigkeit der Signalamplitude bei konstanter Größe der beleuchteten Fläche. In Abb. VI .2. ist das Ergebnis dieses Experimentes mit dem eines Zweiphotonen- Effektes verglichen. Die Lichtintensität wurde in beiden Fällen durch Abschwächen des Pumplichtes variiert. Das Signal, das nach CO-Adsorption gemessen wird, ist im Rahmen der Meßgenauigkeit proportional zur Anzahl der einfallenden Photonen und deutlich von dem quadratischen Zweiphotonen- Signal zu unterscheiden.

Die oben angeführten Argumente lassen nur eine Erklärung für das beobachtete Signal zu:

Das Signal wird durch einen Transport negativer Ladung in die Adsorbatschicht verursacht. Die Absorption von Photonen in der Ni-Unterlage führt zu einer Anregung von Elektronen in Zustände der Adsorbats-

schicht. Dieser Vorgang führt dazu, daß sich eine Ladungsverteilung vor der Ni-Oberfläche ausbildet. Der mittlere Abstand der Ladungsträger vor der Oberfläche sollte dabei in der Größenordnung 10^{-10} m liegen, der Größenordnung der Dimensionen des CO-Moleküls (38). Ein Ladungstransport über diese kurze Entfernung kann nur dann zu einem beobachtbaren Signal führen, wenn die Anzahl der solchermaßen angeregten Elektronen groß genug ist, um ein ausreichend starkes Influenzsignal zu erzeugen. Dies ist nur mit Hilfe der hohen Photonenanzahl eines Laserimpulses möglich.

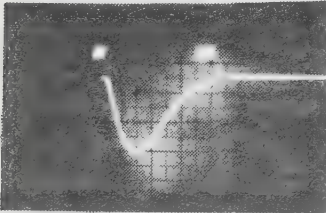
Die Lebensdauer der Ladungsträger in den Niveaus der Adsorbatschicht ist begrenzt. Im Gegensatz zu einem Photostrom, bei dem die Ladung die Probe verläßt und zur Gegenelektrode gelangt, muß bei einem Aufladungsvorgang an der Oberfläche die Ladung daher nach einer mittleren Lebensdauer in den Adsorbatniveaus in die Probe zurückfließen. Der Aufladeimpuls, der gleiche Polarität wie ein Photostrom hat, ist deshalb stets gefolgt von einem umgekehrt gepolten Entladeimpuls.

In Abschnitt II.2.1. wurden unter anderem die Eigenschaften des Vorverstärkers hinsichtlich der Impulsform des Eingangssignals untersucht. In Abb. II.9. sind die Formen der Ausgangsimpulse, die durch ein Photoemissionssignal verursacht werden, verglichen worden mit denen, die von Doppelimpulsen der oben beschriebenen Art herrühren. Während in einem Photoemissionssignal die Entladung der Probe-Masse Kapazität stets über den Eingangswiderstand des Verstärkers geschieht, wodurch die Form des Ausgangssignals stets gleich dem Signal II.9.e ist, geschieht die Entladung einer Polarisationsladung mit der Zeitkonstante der Lebensdauer der Ladungsträger, die i. a. erheblich kürzer ist, als die Zeitkonstante des Eingangskreises mit über 10^{-3} sec. Eine kürzere Zeitkonstante als 10^{-6} sec führt zu der Signalform

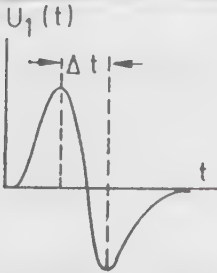
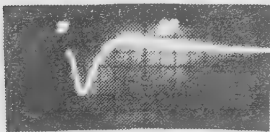
Abb. VI. 3.

Oszillographen-Bilder der Impulsformen am Ausgang des Vorverstärkers. In allen Aufnahmen ist die Zeitablenkung einheitlich und entspricht 10^{-6} sec/ Teilung.

Die Impulse wurden an Ausgang 3 des Verstärkers (Abb.II.6.) gemessen, vergleiche hierzu Abb.II.9.



a) typischer Verlauf eines Impulses, der durch ein Photoemissionssignal am Verstärkereingang hervorgerufen wird.



b) Ausgangssignal, verursacht durch einen Doppelimpuls der unten eingezeichneten Form am Eingang. Der Abstand Δt Maximum-Minimum des Eingangsimpulses beträgt ca. $2 \cdot 10^{-9}$ sec.



c) Typische Signalform am Ausgang des Vorverstärkers, die durch ein Signal hervorgerufen wird, das in den Experimenten an CO-bedeckten Oberflächen auftritt und nicht mit Photoemission verbunden ist.

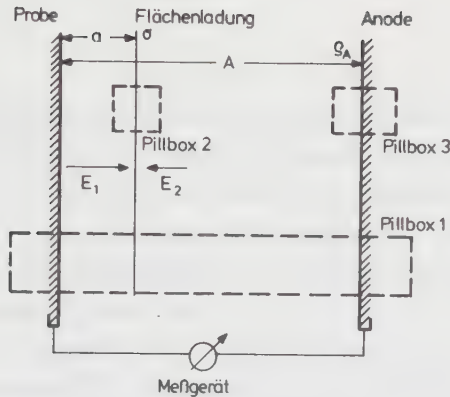
Abb.II.9.f. Diese unterscheidet sich von der des Photoemissionssignals durch die geringere Breite des Impulses, dessen Polarität die gleiche ist wie die des ersten Signalimpulses. Im Falle der Aufladung der Oberflächenschicht entspricht diese erste Komponente des Doppelimpulses der eines Photoemissionssignals: negative Ladung wird aus dem Metall entfernt. Abb. VI .3. zeigt den Vergleich dreier Oszillographenbilder: Die Zeitauflösung ist in allen drei Aufnahmen gleich. Abb. VI .3.a gibt die Ausgangssignalform wieder, die durch einen Photoemissionsimpuls am Ausgang 3 des Vorverstärkers erzeugt wird. Abb.VI .3.b zeigt das Ausgangssignal eines simulierten Doppelimpulses der Form Abb.II.9.c. In Abb.VI .3.c schließlich ist die Signalform am Ausgang des Vorverstärkers wiedergegeben, die auftritt, wenn nach CO- Adsorption die Signalkomponente beobachtet wird, die von der Gegenspannung unabhängig ist: Die Breite dieses Impulses ist die gleiche, wie die des Doppelimpulses (b) und wesentlich kürzer, als die des Einzelimpulses (a).

Aus diesem Ergebnis kann geschlossen werden, daß die Lebensdauer der Elektronen in den Adsorbatniveaus kleiner als 10^{-6} sec ist.

Eine weitergehende Aussage ist aus den Ergebnissen nicht direkt zu folgern, weil die Zeitauflösung des Vorverstärkers nicht ausreicht.

Eine untere Grenze für die Lebensdauer kann aus einer Abschätzung der Verhältnisse an der Probe gewonnen werden:

Abb.II.8. gibt den Empfindlichkeitsverlust des Vorverstärkers bei kurzen Doppelimpulsen an. Aus der Zahl der absorbierten Photonen und der Größe des CO-Moleküls kann die Amplitude des Influenzsignals abgeschätzt werden. Daraus ist mit Hilfe der Empfindlichkeitskurve des Vorverstärkers die minimal mögliche Lebensdauer abschätzbar.



Das Gesamtsystem ist

Ladungsneutral vor und nach der Ladungstrennung

Pillbox 1: $\int E dF = 0 \quad \rightarrow \text{Feldstärke im Aussenraum: } E = 0$

Pillbox 2: $\nabla E = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \quad \rightarrow E_1 + E_2 = \frac{\sigma}{\epsilon_0}$

Das Meßgerät verbindet Probe und Anode leitend, daher liegen beide auf gleichem Potential gegen die Flächenladung

$\rightarrow E_1 \cdot a = E_2 (A - a)$

$\rightarrow E_2 = \frac{\sigma \cdot a}{\epsilon_0 \cdot A}$

Pillbox 3: $\nabla E = \frac{\rho_A}{\epsilon_0} = E_2$

$\rightarrow q_A = \sigma \cdot \frac{a}{A}$

$Q_A = Q_P \cdot \frac{a}{A}$

Abb.VI.4.

Die Verhältnisse im System Probe-Anode in den Experimenten an CO-bedeckten Ni-Oberflächen, in denen keine Photoemission angeregt wird (defokussierter Laserstrahl).

q_A Ladungsdichte auf der Anode

Q_A (Q_P) Gesamtladung auf der Anode (Probe)

Die Amplitude des gemessenen Influenzsignals wird von folgenden Faktoren beeinflusst:

- 1) Die Anzahl der Photonen im Laserblitz N ,
- 2) die Reflektivität der Probe R ,
- 3) der Wirkungsgrad des Aufladevorganges η ,
- 4) das Verhältnis zwischen der Ladung im Adsorbatniveau Q_p und der Influenzladung Q_A ,
- 5) die Lebensdauer der Elektronen im Adsorbatniveau τ .

Mit einer Reflektivität von 0,5 erhalten wir für die Anzahl der absorbierten Photonen etwa 10^{14} . Den Wirkungsgrad des Aufladevorganges schätzen wir auf 1%. Das Verhältnis Q_A zu Q_p kann aus den geometrischen Verhältnissen in der Apparatur abgeschätzt werden:

Zur Veranschaulichung der Vorgänge ist in Abb. VI .4. das System Probe - Gegenelektrode schematisch als ebener Kondensator dargestellt. Beide Elektroden sind durch das Meßgerät leitend verbunden. Sie liegen daher sowohl vor, als auch nach der Ladungstrennung auf gleichem Potential. Im Falle des ebenen Systems ergibt sich das Verhältnis Q_A/Q_p zu a/A . Dabei gibt a die Entfernung der Influenzladung von der Probenoberfläche und A den Abstand der Kondensatorplatten an. Das Verhältnis für den ebenen Kondensator erhalten wir aus dem Bindungsabstand des CO-Moleküls von ca. $1,2 \cdot 10^{-10}$ m und den typischen Abständen in der Apparatur von ca. 10^{-1} m zu $Q_A/Q_p \approx 10^{-9}$. Durch den großen Abstand zwischen Probe und Apparaturwänden und die unvollständige Ausleuchtung der Probe werden die geometrischen Verhältnisse durch dieses ebene Kondensatormodell nur unzureichend wiedergegeben. Eine genaue Berechnung des Q_A/Q_p -Wertes für die komplizierte Geometrie der Anordnung ist nicht möglich. Eine realistischere Abschätzung führt auf größere Werte, in der Größenordnung 10^{-7} .

Die Lebensdauer der Elektronen im Adsorbatniveau beeinflusst die gemessene Signalamplitude in zweifacher Weise: Ein direkter Einfluß kommt durch die in den Adsorbatniveaus während des Laserblitzes gespeicherte Ladungsmenge zustande. Ist die Lebensdauer kleiner als die Dauer des Laserblitzes, so sinkt die gespeicherte Ladung mit abnehmender Lebensdauer. Eine Lebensdauer, die größer als die Impulsdauer ist, führt zu Veränderungen der Signalform in der in Abb. II.9.d. wiedergegebenen Weise. Diese Veränderungen beeinflussen die gemessene Amplitude durch die Empfindlichkeitskurve des Vorverstärkers (Abb. II.8.).

Berücksichtigt man die oben aufgeführten Faktoren, so erhält man eine untere Grenze für die Lebensdauer aus der Amplitude des gemessenen Signals. Mit den oben angegebenen Werten für die Faktoren ergibt sich die Lebensdauer zu $\tau > 10^{-10}$ sec.

Das Signal zeigt eine starke Abhängigkeit von der Photonenenergie des Laserlichtes (Abb. VI.5.). Das starke Anwachsen des Signals bei Photonenenergien über 2 eV könnte auf zwei Ursachen zurückgeführt werden: Elektronen, die durch Absorption eines Photons im Metall in das Leitungsband angeregt wurden, können einen Adsorbatzustand, dessen Energie um 2 eV über der Fermienergie liegt, sowohl direkt, als auch nach Streuprozessen, bevölkern. Die Anzahl der Elektronen, deren Energie größer oder gleich der des Zustandes ist, wächst mit ansteigender Photonenenergie über 2 eV.

Bildet das Adsorbat auf der Oberfläche der Probe ein Band von unbesetzten Zuständen, steigt mit wachsender Photonenenergie die Besetzung dieses Bandes und damit ebenfalls die Signalamplitude. Die Meßergebnisse in Abb. VI.5. zeigen, daß die tiefsten unbesetzten Zustände des Adsorbats höchstens 2 eV über der Fermienergie liegen können. Eine energetisch tiefere Lage der Zustände kann aus den Meß-

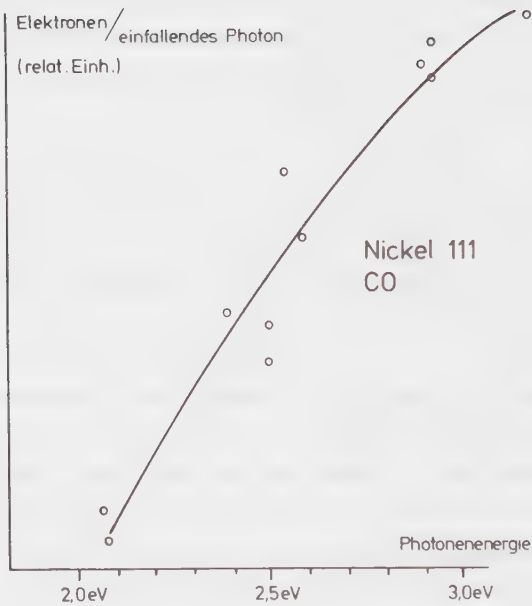


Abb. VI.5.

Die Amplitude des Ladungstransfer-Signals in eine auf der (111)-Fläche von Ni adsorbierte CO-Schicht, als Funktion der Photonenenergie. Die Meßwerte sind auf konstante Zahl einfallender Photonen normiert.

ergebnissen nicht ausgeschlossen werden: Die Signalamplitude verschwindet bei etwa 2 eV unter der Nachweisgrenze der Anordnung. Die Einsatzenergie der Übergänge in die Niveaus könnte tiefer liegen, wenn die Nachweisempfindlichkeit der Anordnung nicht ausreicht, um das Signal in diesem Bereich noch aufzulösen.

Der Übergang der Elektronen aus den Adsorbatniveaus zurück in das Metall kann sowohl strahlend, als auch strahlungslos vor sich gehen. Wir haben versucht, mit Hilfe eines Photomultipliers eine möglicherweise auftretende Fluoreszenzstrahlung nachzuweisen. Die Empfindlichkeit des Meßaufbaues hätte im Photonenenergiebereich zwischen 1 und 3 eV ausgereicht, um mindestens ein Fluoreszenzphoton auf 10^9 absorbierte Laserphotonen nachzuweisen. Das Ergebnis des Experiments zeigte jedoch keine Fluoreszenz. Wir können daraus schließen, daß der Übergang der Elektronen entweder strahlungslos vor sich geht, oder daß der Zustand während der Lebensdauer auf eine Energie unter 1 eV relaxiert. In diesem Fall wäre ein strahlender Übergang durch unsere Anordnung wegen der geringen Empfindlichkeit in diesem Bereich der Photonenenergie nicht mehr nachweisbar. Eine Relaxation des Zustandes auf Energien nahe der Fermienergie würde die erstaunlich langen Lebensdauern über 10^{-10} sec, die nötig sind, um das Signal nachzuweisen, erklären. (39).

Literaturverzeichnis

- 1 H.Hertz, Ann. Physik 31, 983, (1887)
- 2 E.Wiedemann, H.Ebert Ann. Physik 33, 241, (1888)
- 3 W.Hallwachs, E.Wiedemann
Ann. Physik 33, 301, (1888)
- 4 Y. Petroff, Journal de Physique, 39, C4- 149, (1978)
- 5 J.Hermanson Sol.Stat.Comm. 22, 9, (1977)
- 6 R.E.B.Makinson, M.J.Buckingham
Proc.Phys.Soc.(London)
A 64, 135, (1951)
- 7 Proc. of the 4th Int. Conf. on Laser Spectrosc.,
Ed: H.Walter, K.W.Rothe Springer-Verlag 1979
- 8 S.I.Anisimov, V.A.Benderskii, G.Farkas
Sov.Phys.Usp. 20, 467, (1977)
- 9 K.Y.Yu, W.E.Spicer, I.Lindau, P.Pianetta, S.F.Lin
Surf. Science 57, 157, (1976)
- 10 P.P.Sorokin, J.R.Lankard,
IBM J. Res. Dev. 10, 162, (1966)
- 11 R.Wallenstein, T.W.Hänsch, Opt.Comm. 14, 353, (1975)
- 12 H-W.Rudolf Deutsche Patentanmeldung P 28 11 180.0
- 13 Diplomarbeit H. Baldauf, Universität München 1978
- 14 die gleiche Anordnung wurde unabhängig von unseren
Arbeiten entwickelt;
M.G, Littmann, H.J.Metcalf, Appl.Opt. 17, 2224, (1978),
I. Shoshan, N. Danon, U. Oppenheim
J.Appl.Phys. 48, 4495, (1977)
geben eine ähnliche Anordnung an.

- 15 R.A. Sawyer, Experim. Spectrosc., Dover Publ. Inc.
New York 1963
- 16 Ortec Inc. Katalog 1976, Seite 73
- 17 E. Kretschmann Z.f.Phys. 241, 313, (1971)
A. Otto Z.f.Phys. 216, 398, (1968)
Ch. Macek, A. Otto, W. Steinmann
phys. stat. sol.(b) 51, K 59, (1972)
- 18 G. Sauerbrey Z.f.Phys. 155, 206, (1959)
- 19 H.-W. Rudolf, W. Steinmann, Phys.Lett. 61, 471, (1977)
- 20 J.H. Bechtel, P.A. Franken, Phys. Rev. B, 11, 1359, (1975)
- 21 M. Sparks, J. Appl. Phys. 47, 837, (1976)
- 22 Handbook of Chemistry and Physics, Ed. R.C. Weast,
The Chemical Rubber Co. Cleveland/ Ohio, (1971-72)
- 23 A.A. Studna, Sol. Stat. Comm. 16, 1063, (1975)
- 24 Diplomarbeit D. Rieger, Universität München (1978)
- 25 E. Marschall, H. Bross, phys. stat. sol. (b) 90, 241, (1978)
- 26 z.B. O. Madelung, Festkörpertheorie I
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1972
- 27 D.T. Pierce, H.C. Siegmann, Phys. Rev. B, 9, 4035, (1974)
- 28 N.W. Ashcroft, Photoemission and the electronic properties
of surfaces, Ed. B. Feuerbacher, B. Fitton, R.F. Willis,
John Wiley & Sons, Chichester, (1978). und Referenzen darin.
- 29 K.L. Kliewer, Photoemission and the electronic properties
of surfaces, Ed. B. Feuerbacher, B. Fitton, R.F. Willis,
John Wiley & Sons, Chichester, (1978) und Referenzen darin.
- 30 K.L. Kliewer, K.H. Bennemann, Phys. Rev. B, 15, 3731, (1977)
- 31 E. Marschall, H. Bross, Bandstruktur von paramagn. Ni
unveröffentlicht

- 32 J.Himpsel, D.Eastman, Phys. Rev. Lett. 41, 507, (1978)
- 33 D.G.Dempsey, W.R.Grise, L.Kleinmann
Phys. Rev. B 18, 1270, (1978)
- 34 E.Marschall, H.Bross, unveröffentlichte Untersuchung
- 35 E.Marschall, H.Bross, projizierte Bandstruktur
für die Ni (111)-Oberfläche; unveröffentlichte Untersuchung
- 36 F.J.Himpsel, J.A.Knapp, D.E.Eastman
Phys. Rev. B, 19, 2919, (1979)
- 37 K.Christmann, O.Schober, G.Ertl
J. Chem. Phys. 60, 4719, (1974)
- 38 H.L.Yu
J. Chem. Phys. 69, 1755, (1978)
- 39 H.-W.Rudolf, W.Steinmann, Surf. Science, 93, 107, (1980)

Lebenslauf

Name	Hans-Werner RUDOLF
Geburtsdatum	24. 12. 1945
Geburtsort	Aussig / Elbe
1951 - 1956	Volksschule in München
1956 - 1965	Oberrealschule in München 20. 7.65 Abitur
1965 - 1972	Studium der Physik an der Universität München Thema der Diplomarbeit: Untersuchung der Valenzbandanregungen in KJ, KBr, KCl durch Messung der Energieverteilung von Photoelektronen.
1972 - 1977	wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiet der Elektron-Phonon-Streuung in Isolatoren
1974 - 1980	Beschäftigung im Sonderforschungsbereich 128
1977 - 1980	wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiet der Zweiphotonen-Photoemission aus Metallen, diese Arbeiten sind Gegenstand der vorliegenden Dissertation.

Die in dieser Arbeit vorgelegten Ergebnisse sind im Rahmen des Teilprojektes A5 des Sonderforschungsbereiches 128 entstanden.

Herrn Prof. Dr. W. Steinmann als Leiter dieses Projektes gilt mein besonderer Dank für die weitgehende Freiheit, die er mir in der Verwirklichung von Ideen im Rahmen meiner experimentellen Tätigkeit ließ. Darüber hinaus für zahlreiche anregende Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. H. Bross danke ich für seine Bereitschaft zur Diskussion theoretischer Aspekte dieser Arbeit, ebenso Herrn Dr. E. Marschall für die Überlassung der Ergebnisse der Bandstruktur-Rechnungen an Ni und für die Durchführung von Berechnungen zur Interpolation von Energiebändern zwischen den hochsymmetrischen Achsen.

Mein Dank gilt den Mitgliedern der Arbeitsgruppe, insbesondere den Herren D. Rieger und H. Baldauf, für gute und anregende Zusammenarbeit, sowie den Angestellten der Werkstatt des Institutes, insbesondere den Herren A. Selzle und J. Kraupar für die sorgfältige Ausführung der Arbeiten und die hilfreiche Zusammenarbeit.

